



THE UNIVERSITY
OF ILLINOIS

LIBRARY

540.5

FO

v.10



Digitized by the Internet Archive
in 2014

LIBRARY
OF THE
UNIVERSITY OF ILLINOIS

Fortschritte der Chemie, Physik und physikalischen Chemie

Neue Folge des
Physikalisch-chemischen Centralblattes

unter Mitwirkung
zahlreicher Fachgenossen

herausgegeben

von

Dr. Hermann Grossmann,
Privatdozenten an der Universität Berlin

Zehnter Band
1914/15

LEIPZIG
VERLAG VON GEBRÜDER BORNTRAEGER

Alle Rechte vorbehalten

Inhaltsverzeichnis

der im Band X (1914/15) der „Fortschritte der Chemie, Physik und physikalischen Chemie“ erschienenen Berichte.

Inhalt	Verfasser
Mechanik und Akustik 1914, p. 293—302.	H. Lichtenecker
Neuere Gesichtspunkte im Hochschulunterricht in der Mechanik p. 290—292.	A. Byk
Fortschritte der Optik des gesamten Spektrums 1. Halbjahr 1914, p. 271—289.	E. Öttinger
Absorptionsspektren anorganischer und organischer Verbindungen I 1913, p. 313—318	H. Ley
Photographie 1913, p. 1—11.	E. Lehmann
Atomgewichtsforschung 10. November 1913 bis 10. November 1914, p. 261—270.	E. Kindscher
Stöchiometrie I. Halbjahr 1914, p. 75—93.	R. Kremann
Chemische Dynamik und Kinetik I. Halbjahr 1914, p. 161—182.	R. Kremann
Optisches Drehungsvermögen 1. Januar 1912 bis 1. Juli 1913, p. 61—74.	B. Landau
Kolloidchemie 1913, p. 129—143.	E. Kindscher
Anorganische Experimentalchemie I. Halbjahr 1913, p. 13—31.	F. Sommer
Metallographie Sommer 1913 bis Sommer 1914, p. 193—207.	W. Gürtler
Chemische Komplexverbindungen 1. Juli 1913 bis 1. Juli 1914, p. 209—214 u. 243—259.	F. Ephraim
Anorganische Elektrochemie I 1914, p. 303—312	K. Arndt
Gasanalyse 1913, p. 51—57.	A. Sander
Organische Chemie 1. Oktober 1913 bis 1. Oktober 1914, p. 225—242.	E. Benary
Terpen- und Riechstoffchemie Mai 1913 bis Juni 1914, p. 95—112 und 183—191.	W. Müller
Organische Arbeitsmethoden Juni 1913 bis Juni 1914, p. 33—49.	W. Müller
Pharmazeutische Chemie 1913, p. 215—223.	R. Plohn
Agrikulturchemie 1. Juli 1913 bis Juni 1914, p. 113—125 u. 145—158.	E. Blanck

Fortschritte der Chemie, Physik u. physikalischen Chemie

Bd. X.

1. Juli 1914.

No. 1.

Fortschritte in der Photographie im Jahre 1913.

Von

Erich Lehmann.

Die Herstellung photographischer Reproduktionen ohne Objektiv und Kamera bezweckt die „Luminographie“, worüber eine Monographie von Peter und Vanino bei A. Hartleben, Wien, erschien. Es handelt sich um das alte Verfahren der Playertypie unter Verwendung von Leuchtfarben als Lichtquelle, das darauf beruht, dass ein mit derartiger Farbe bestrichenes und vorbelichtetes Kartonblatt auf die Rückseite eines Blattes Bromsilberpapier oder einer Diapositivplatte aufgequetscht und dieses auf die zu kopierende Schrift oder Zeichnung gelegt wird. Da die Lichtstrahlen zuerst die empfindliche Schicht durchdringen, beruht die grosse Schwierigkeit immer darauf, das eigentliche Bild von dem allgemeinen Schleier zu trennen, was durch besondere Art der Entwicklung möglich sein soll. Als Illustrationen werden Kopien auch von beiderseitig bedruckten Originalen gegeben, die auffallend gut sind; trotzdem erscheint das Verfahren nicht sehr vertrauenerweckend und führte bei Versuchen des Ref. nur zu recht mangelhaften Resultaten.

Alle künstlichen Lichtquellen, wenigstens soweit sie ein kontinuierliches Emissionsspektrum besitzen, und hierzu gehören die gebräuchlichen Beleuchtungsarten, wie elektrisches Bogen- und Glühllicht, ebenso wie gewöhnliches Gas- und Gasglühllicht weichen in der Farbe von der des Tageslichtes erheblich ab, da sie viel weniger Blau und mehr Rot resp. Grün enthalten. Für eine tageslichtähnliche Beleuchtung, die besonders für orthochromatische und Farbenphotographie erwünscht ist, wurde die Verikollampe von den Siemens-Schuckert-Werken konstruiert, über die R. v. Schrott (Phot. Korr., p. 359, 1913) berichtet. Da sich die Blauemission nicht ohne weiteres steigern lässt, muss die Rotemission gedämpft werden, und zwar durch ein geeignetes Filter. Natürlich ist eine derartige Dämpfung mit einem entsprechenden Verlust an Helligkeit verknüpft, so dass der Stromverbrauch pro Kerze auf 10–12 Watt steigt. Von Ives und Luckiesh war früher ein Filter vorgeschlagen worden, das aus einer Kombination von hellem, signalgrünem Glas, Kobaltglas und einem Rosazinfarbstoff bestand. Da Rot über $650 \mu\mu$ und Blau unter $480 \mu\mu$ vom Auge kaum noch empfunden werden, beschränkt sich die Verikollampe — eine Metallfadenlampe — darauf, innerhalb dieses Bezirkes ihre Emissionskurve der des Tageslichtes möglichst anzunähern, was durch Anwendung eines bläulichen Glases geschieht. Wenn auch die Orangedämpfung noch nicht ganz genügt, ist mit blossen Auge doch kein Unterschied zwischen beiden wahrzunehmen und die Lampe eignet sich sowohl zur Beurteilung von Färbungen wie zur Betrachtung von Farbenbildern.

In der Kinetographie ist das Ideal, die Konstruktion mit optischem Ausgleich, die eine bedeutende Erhöhung der Frequenz und eine flimmer-

freie Wiedergabe ermöglichen würde, noch immer nicht erreicht; die meisten Aussichten hierzu scheinen noch immer die Konstruktionen mit einer Spiegeltrommel zu bieten. Um die Frequenz der Projektion, wenn auch nicht die Zahl der Bilder, zu erhöhen, besitzen die Wiedergabeapparate jetzt meistens eine zwei- resp. dreiflügelige Blendscheibe, die auf jeden Bildwechsel eine entsprechende Zahl von Verdunkelungen herbeiführt; es wird hierdurch eine erhebliche Abschwächung des Flimmerns erreicht, allerdings auf Kosten der Helligkeit. Der praktische Befund steht in Übereinstimmung mit den wissenschaftlichen Untersuchungen von Marbe (E. Paul Liesegang, Ed. Jhb., p. 44, 1913). Die verschiedenen Konstruktionen von Plattenkinematographen sind über das Stadium des Spielzeugs noch nicht hinausgekommen. Eine umfassende Zusammenstellung besonders der Patentliteratur gibt das Buch von Carl Forch: Der Kinematograph und das sich bewegende Bild (Hartlebens Verlag, Wien und Leipzig).

Der Steigerung der Helligkeit bei der Projektion ist vielfach durch das Springen der Kondensoren eine Grenze gesetzt. Von der Firma Emil Busch in Rathenow werden neuerdings Kondensoren aus einem neuen Pyrodurit genannten Glase hergestellt, die schroffe Temperaturwechsel sehr gut vertragen. Infolge der Möglichkeit, näher an die Lichtquelle heranzurücken, gelangt man mit ihnen zu sehr viel besserer Lichtausnutzung (A. Klughardt, Ed. Jhb., p. 94, 1913). Auch die Art des Projektionschirms spielt für die Helligkeit des Bildes eine massgebende Rolle. Exakte Messungen über ihre Verteilung stellte P. v. Schrott mit einem Weberphotometer an (Phot. Rundsch., p. 313, 326, 1913) und berichtete über den Befund an verschiedenen Papiersorten, Anstrichen, Metallschirmen usw. in einer sehr interessanten Arbeit. Von den Resultaten sei hervorgehoben, dass sich bei den alten, diffus reflektierenden Flächen ein nutzbarer Winkel von ca. 90^0 ergibt, gegenüber $20-30^0$ bei Metallschirmen.

In der photographischen Optik sind grundlegende Fortschritte nicht zu verzeichnen. Eine Diskussion entspann sich auf Grund eines Vorschlages von H. Harting (Phot. Rundsch., p. 29, 41, 1913), Objektive aus den neuen ultraviolett durchlässigen Gläsern (Uvioglas) in Verbindung mit Bergkrystall und Quarzglas zu konstruieren. Durch Ausnutzung des jetzt nutzlos im Glase absorbierten Spektralbereiches von $290-350 \mu\mu$ versprach er sich eine erhebliche Abkürzung der Expositionen. Den Nutzen einer solchen Konstruktion bestritt W. Zschokke (Phot. Rundsch., p. 93, 1913). Der Gehalt von Tages- und Kunstlicht an Strahlen unter $350 \mu\mu$ ist ausserordentlich gering. Bei wirklicher Ausnutzung des Gehaltes stark emittierender künstlicher Lichtquellen, wie Quecksilberquarzlicht, würde man nur sehr flauere Bilder erhalten, da die Unterschiede im Reflexionsvermögen für Ultraviolett bei den verschiedenen Gegenständen meist nur gering sind. Da sie ausserdem noch ganz anders verlaufen als im sichtbaren Spektrum, würde man eine noch viel schlimmere Fälschung der Tonwerte bekommen. Dazu kommt, dass optisch die ultravioletten Strahlen in die Korrektur eines Objectives mit einzubeziehen nur unter Preisgabe der jetzigen Schärfe möglich wäre. Wo man für wissenschaftliche Zwecke Quarzobjektive gebraucht, muss man sich bei der Korrektur auf das Ultraviolett allein beschränken und das sichtbare Gebiet abfiltrieren. Ähnliches führen Miethe und Stenger an (Phot. Rundsch., p. 136, 1913). Mit der Grösse des durchgelassenen Bezirkes wachsen die sphärischen und chromatischen Zwischenfehler enorm.

Ein Versuch ergab, dass bei einem Quarzobjekt gegenüber einem gleich-dicken Glasobjekt nur etwa 10 % an Helligkeit gewonnen wurden, wenn die Aufnahme auf einer hochempfindlichen Bromsilbergelatineplatte gemacht wurde, ein Unterschied, der für die Praxis nicht in Betracht kommt.

Aufnahmen mit ultravioletem Licht, bei denen das sichtbare Spektrum durch einen Silberspiegel abgeschnitten wurde, hatte Wood hergestellt. Ebenso verfuhr O. Mente (ZS. f. Repr., p. 42, 58, 1913). Die Beleuchtung geschah mit einer Quecksilberquarzlampe, sog. Laternenlampe; für die Aufnahmen eigneten sich gut photomechanische Platten, die in dünner Gelatineschicht hohen Bromsilbergehalt aufweisen; die Einstellung erfolgte durch Versuch. Geprüft wurden besonders Schrift- und Druckfarben, die auffallende Unterschiede im Reflexionsvermögen, besonders zwischen Zink- und Bleiweiss, zeigen. Auch für die Gerichts- und Urkundenphotographie ergaben sich eine Reihe von Anwendungsmöglichkeiten.

Das Arbeiten mit Röntgenstrahlen hat im Berichtsjahr das achte Todesopfer gefordert, den bekannten Forscher S. B. Baker in New York. Als Schutzgewebe wird neuerdings Seide empfohlen, die mit Bleiphosphat imprägniert ist und 68 % des Beschwerungsmittels aufnimmt. Aus sechs derartigen Lagen angefertigte Handschuhe sollen noch genügend geschmeidig sein und dabei vollkommenen Schutz gewähren Droit (Bayr. Ind. u. Gewerbebl., p. 239, 1913).

Auf spektrographischem Gebiete zu erwähnen ist eine Neukonstruktion von André Callier (ZS. f. Instr., p. 22, 1913), eine verbesserte Form des Spektrographen von Fery, der ein Quarzprisma mit gekrümmten Flächen enthält, das nach dem Prinzip der Autokollimation verwendet wird. Über das ultraviolette Ende des Sonnenspektrums berichtet A. Wiegand (Verh. d. Phys. Ges., p. 1090, 1913), der die früheren Befunde von A. Miethe und E. Lehmann bestätigte. In der ZS. f. wiss. Phot. sind im XII. Band eine Reihe von spektrographischen Arbeiten erschienen, die im folgenden erwähnt seien: K. Burns, Das Bogenspektrum des Eisens, p. 207, 1913. A. Fowler, Beobachtungen der Hauptserien und anderer Serien von Linien im Spektrum des Wasserstoffes, p. 357, 1913. H. George, Das Bandenspektrum des Bariumfluorids im elektrischen Bogen, p. 237, 1913. F. Goos, Weiterer Beitrag zur Festlegung eines Normalsystems von Wellenlängen im Bogenspektrum des Eisens, p. 259, 1913. O. Holz, Messungen im Bogen- und Funkenspektrum des Calciums, p. 101, 1913. H. Kayser, Bericht über den gegenwärtigen Stand der Wellenlängenmessungen, p. 296, 1913. F. Klein, Das Bogen- und Funkenspektrum des Blei, p. 16, 1913. H. Könemann, Die Verteilung der Emission in dem Bogen zwischen Metallstäben für Wellenlängen unterhalb $\lambda = 4000$, p. 65, 123, 1913. A. Nacken, Über Messungen im Magnesiumspektrum, p. 54, 1913. J. Scharbach, Über die Goldsteinsche Methode zur Darstellung der „Grundspektren“ und über die Spektren der Luft, des Stickstoffs und Sauerstoffs in Geissleröhren, p. 145, 189, 1913. G. Wernier, Die Absorption des Äthylbenzols im Ultravioletten, p. 33, 1913.

Die orthochromatische Photographie erfordert neben ausreichender Sensibilisierung eine genaue Abstimmung der Filter. Es sind wieder eine Reihe neuer Sensibilisatoren auf den Markt gekommen, ohne dass grundlegende Fortschritte zu verzeichnen sind. Eine vorzügliche Monographie „Die photographischen Lichtfilter“ brachte v. Hübl (Verl. v. W. Knapp, Halle a. S.), die alles Wissenswerte zusammenfasst und An-

leitung zur Herstellung von Filtern für alle Zwecke der Photographie gibt. Über die Anwendung von Gelbscheiben, besonders vom Standpunkt des Optikers aus, schrieb H. Harting einen interessanten Aufsatz (Phot. Rundsch., p. 119, 1913); über die Herstellung von Filtern berichtet E. O. Langer (Phot. Rundsch., p. 151, 1913).

Die Frage des Auflösungsvermögens der photographischen Platte wurde wiederum mehrfach behandelt. E. Goldberg kam in Fortsetzung seiner Untersuchungen zu dem Schluss (ZS. f. wiss. Phot., p. 92, 1913), dass dieses sich nicht durch die Angabe einer Zahl bestimmen lässt. Es müssen zwei voneinander unabhängige Grössen unterschieden werden, der Trübungsfaktor, das Mass für die optische Trübung der empfindlichen Emulsion, der von der Anordnung des Korns in der Schicht und von deren Dicke abhängt, und die Auflösungsgrenze, die wahrscheinlich durch den Grad der Verschiedenheit in der Empfindlichkeit der einzelnen Körner untereinander bestimmt ist. Bei annähernd gleicher Empfindlichkeit, wie sie in unreifen Schichten vorhanden ist, fällt letztere mit der Korngrösse zusammen. Beide Eigenschaften haben nichts miteinander zu tun; so zeigt z. B. Bromsilberpapier, das den grössten Trübungsfaktor besitzt, die höchste Auflösungsgrenze. Als praktische Folge ergibt sich daraus, dass, wenn mit einem gewöhnlichen Objektiv möglichst scharfe Aufnahmen erzielt werden sollen, ein Negativ von möglichst steiler Gradation hergestellt werden und deshalb eine hart arbeitende Emulsion und lange Entwicklung Anwendung finden muss. Das Auflösungsvermögen kann in diesem Falle ausser acht bleiben, da die durch die Mängel der Optik hervorgerufene Unschärfe alle anderen Ursachen weit überragt. Bei Anwendung von Spezialobjektiven und alleiniger Ausnutzung der Mitte des Bildfeldes kommt es darauf an, ob es sich um Wiedergabe von Gegenständen annähernd gleicher oder sehr verschiedener Helligkeit handelt. Im ersteren Falle, z. B. bei allen Reproduktionen, kann man den Trübungsfaktor vernachlässigen und muss recht kurz exponieren unter Verwendung von Platten möglichst hoher Auflösungsgrenze. Bei gleichzeitiger Abbildung feiner Strukturen von sehr verschiedener Helligkeit, wie in der Spektrographie und besonders der Astronomie, überragt dagegen der Trübungsfaktor alle anderen Ursachen der Unschärfe, und es müssen daher Platten mit möglichst niedrigem Trübungsfaktor verwendet werden, ohne Rücksicht auf ihre Auflösungsgrenze. Beide Eigenschaften in verhältnismässig günstigem Masse zeigen zurzeit nur Diapositiv- und photomechanische Platten, deren Lichtempfindlichkeit aber verhältnismässig gering ist. — Ähnliche Ausführungen finden sich bei W. Scheffer (Phot. Rundsch., p. 301, 1913) in einem Aufsatz über Objekt- und Bildschärfe.

Die Gültigkeit des photochemischen Grundgesetzes von Grothus, nach dem in lichtempfindlichen Körpern eine Wirkung nur von den Strahlen hervorgebracht wird, die absorbiert werden, wurde auch für das Ultraviolette von V. Henri und René Wurmser (C. r., Bd. 155, p. 230, Bd. 156, p. 503, 1913) an Acetonlösungen bewiesen.

Die Theorie der photographischen Vorgänge wurde in einer ausserordentlich lesenswerten Monographie von M. Andresen „Das latente Lichtbild, seine Entstehung und Entwicklung“ (Halle a. S.) behandelt, der die lichtempfindliche Substanz in gereiften Platten als einen Bromsilbergelatinekomplex auffasst. Die empfindlichsten Schichten müsste eigentlich das Chlorsilber geben, für das sich nur noch nicht das geeignete Schutz-

kolloid gefunden hat. Hervorzuheben sind die Abschnitte über die Wirkung des Jodsilbers in Bromsilberplatten, über Solarisation und zur Theorie und Praxis der Entwicklung. Für Einzelheiten muss auf das Original verwiesen werden.

Einen Vergleich zwischen den drei Silberhalogenen zog Lüppo Cramer in der Fortsetzung seiner „Neuen Untersuchungen zur Theorie der photographischen Vorgänge“ (Phot. Korr., Bd. 509, 1913). Wurde in Gelatine emulgiertes Chlorsilber in Bromsilber übergeführt, so stieg der Schwellenwert für physikalische Entwicklung auf das ca. 24fache, durch Baden in ganz verdünnter Jodkaliumlösung auf das 150fache bei reifen wie unreifen Schichten, während vollkommene Überführung in Jodkalium eine starke Abnahme hervorrief. Die Eigenart des Jodsilberbildes (p. 561) besteht darin, dass es auch in Gelatine auf der Oberfläche liegt, sich abreiben und polieren lässt. Es tritt sehr früh eine sichtbare Schwärzung ein, und die Empfindlichkeit gegen physikalische Entwicklung ist sehr viel höher als bei einer entsprechenden Bromsilbergelatine. Einen merkwürdigen Einfluss übt die Behandlung von Bromsilbergelatine mit Jodsalzlösungen aus (p. 460). Beträgt deren Konzentration über 1%, so sinkt die Empfindlichkeit, da ein Teil des Bromsilbers in Jodsilber übergeht, bei sehr starker Verdünnung, bis zu 0,1%, dagegen tritt eine erhebliche Empfindlichkeitssteigerung für physikalische Entwicklung ein. Es soll oberflächlich etwas Jodbromsilber gebildet werden, das eine geringere Fähigkeit zur festen Lösung von Silber besitzt als reines Bromsilber. Lüppo Cramer glaubt daraus schliessen zu können, dass Jodsilber *ceteris paribus* empfindlicher sein müsse als Bromsilber. Bei der Herstellung hochempfindlicher Emulsionen spielt der Jodgehalt eine wichtige Rolle, indem nicht gleich das ganze Jodsilber ausfällt, sondern sich ein Jodbromsilber von bestimmter Zusammensetzung bildet, wodurch das Kornwachstum und die Reduktion durch Gelatine verlangsamt werden. Die Beschleunigung der Entwicklung durch Baden in verdünnter Jodsalzlösung soll auf einer Blosslegung der vom Bromsilber eingeschlossenen, bei der Belichtung gebildeten Silberultramikronen beruhen und erstreckt sich auch auf den latenten chemischen Schleier (p. 459). Ähnliche Entwicklungsbeschleunigungen sind von Carey Lea auch bei Behandlung mit Bleisalzen auf Kollodiumplatten beobachtet worden, wenn mit Gallussäure entwickelt wurde. Lüppo Cramer fand dasselbe für Gelatineplatten bei Pyrogallol, während bei Hydrochinon eine Verlangsamung eintritt. Eine Erklärung für diese Erscheinung steht noch aus (p. 309). — Analogien zur Reifung des Bromsilbers hatte Dreaper beim Fällen von Bariumsulfat gefunden, das amorph entsteht und erst bei Zusatz von mehr Sulfat krystallinisch wird, wobei sich die Lösung klärt. Etwas ähnliches fand Lüppo Cramer beim Quecksilberjodid (Phot. Rundsch., p. 268, 1913), das im Licht aus der gelben in die rote Modifikation übergeht unter Abnahme des Dispersitätsgrades und Kornvergrößerung. Diese Reifung soll auf einer anfänglichen Zerstäubung beruhen, der eine Kondensation folgt. — In der Arbeit über „Topographie des latenten Bildes und Keimkatalyse“ (Phot. Korr., p. 61, 1913) verteidigt derselbe Verf. seine alte Auffassung des latenten Bildes als Adsorptionsverbindung von Halogensilber mit Silber, analog den Phosphorhalogeniden, und wendet sich gegen die Versuche von Bancroft, aus deren Silbergehalt auf den des latenten Bildes zu schliessen, da es ganz auf die Verteilung des Silbers im Korn und auf seinen Dispersitätsgrad an-

kommt. Bereits vorhandene Keime beschleunigen katalytisch die weitere Abscheidung von Bromsilber bei der Belichtung, auch soweit sie von Reifung oder Vorbelichtung herrühren, während eine Art negativer Katalyse eintreten soll, wenn die Silbermenge im Korn eine gewisse Grenze überschreitet. Im Gegensatz dazu handelt es sich bei dem Becquerelphänomen um eine Sensibilisierungswirkung, bei der aber auch die Dispersitätsveränderung des Halogensilbers eine Rolle spielt. Versuche, die Empfindlichkeit durch Zufügen von Keimen aus kolloidalem Silber zu erhöhen, konnten keinen Erfolg haben, weil diese nicht in den erforderlichen Kontakt mit dem Silber gelangen (Koll.-Ztg., p. 272, 1913).

Der früher streng aufrecht erhaltene und später ganz fallen gelassene Unterschied zwischen der sog. physikalischen und chemischen Entwicklung führt Lüppo Cramer auf eine Kornoberflächen- resp. Korntiefenentwicklung zurück (Phot. Korr., p. 17, 1913). Die erstere kommt bei der „chemischen“ Entwicklung bisweilen auch vor, z. B. bei sehr langen Expositionen, wie bei den farbigen Entwicklungen und der Hydraentwicklung. Typisch für sie ist der feinkörnige, helle, reflektierende Silberniederschlag. Man kann annehmen, dass bei kurzer Exposition und Entwicklung sich infolge verschiedener Empfindlichkeit und Tiefenlage nur einzelne Körner, aber diese tiefgehend schwärzen, während bei reichlicher Exposition alle Körner mehr oder weniger entwickelbar geworden sind, aber nur eine dünne Oberflächenschicht reduziert wird. (Typisch und nach dem Gesagten wohl verständlich ist bei der Kornoberflächenentwicklung die ausserordentlich starke Zunahme der vorher meist geringen Deckung durch Verstärkung. — D. Ref.) — Die Arbeit über die „kolloidchemischen Verhältnisse in den Kollodiumschichten“ (Phot. Korr., p. 227, 272, 1913) sucht die von E. Lehmann gefundene gute Verwendbarkeit getrockneter Kollodiumplatten — die in den Celloidinpapieren eine Analogie hat — dadurch zu erklären, dass die dem Kollodium einverleibten Fremdkörper die Permeabilität für wässrige Lösungen auch nach dem Trocknen erhalten. Eine eintretende Empfindlichkeitsverringernng durch Entwicklungshemmung soll durch Kornreifung kompensiert werden.

Von den photographischen Verfahren wurde die Entwicklung mehrfach behandelt. Über den Hydrochinonentwickler und seine Abkömmlinge berichtet Florence (At. d. Phot., p. 133, 1913). Neu eingeführt wurde von Gebr. Lumière und Seyewitz das Chloranol, eine Verbindung von 2 Mol. Methylparamidophenol mit 1 Mol. Chlorhydrochinon, die dem Metochinon ähnelt, ohne Alkali entwickelt und an der Luft gut haltbar ist (Phot. Korr., p. 530, 1913). Dieselben Verff. beschäftigten sich mit der Entwicklung nach dem Fixieren und fanden, dass die dafür nötige Verlängerung der Expositionszeit sehr herabgesetzt wird, wenn man in nur 2% Natriumthiosulfat fixiert. Als Entwickler dient ein Gemisch von Silbernitrat, Natriumsulfit und Paraphenylendiamin oder von Quecksilberbromid, Natriumsulfit und Metol. Gegenüber den alten Vorschriften besitzt die neue den Vorzug der schnelleren Wirkung und infolge des Natriumsulfitgehaltes des langsameren Ausfallens des Silbers resp. Quecksilbers aus der Lösung (Ed. Jhb., p. 181, 1913).

Auch die verschiedenen Methoden der Nachbehandlung von Negativen wurde mehrfach vervollkommen. Das Fixieren verläuft, wie C. Welborne Piper feststellte (Brit. Journ., p. 59, 1913) am schnellsten in einer 25 pro-

zentigen Lösung von Natriumthiosulfat, wobei auch die Temperatur eine wesentliche Rolle spielt. Sowohl 10 wie 100 prozentige Lösungen wirken erheblich langsamer (P. F. Visick, Phot. Rundsch., p. 13, 1913). Mit der Beseitigung von Flecken aus den Negativen beschäftigte sich R. Namias (Ed. Jhb., p. 157, 1913). Dichroitische, bei der Entwicklung entstandene Flecken werden durch Behandeln mit Kaliumpermanganat, darauf mit Natriumbisulfid beseitigt. Ausscheidungen von Silbernatriumthiosulfat, die von ausgenutzten Fixierbädern oder durch Reste vom Entwickler im Fixierbad entstehen, werden oft erst beim Kopieren in hellem Lichte sichtbar, ebenso silberfreie Flecke, die aus den Oxydationsprodukten des Entwicklers bestehen. Beseitigt werden beide durch ein Gemisch, das zugleich oxydiert und chloriert, also Kaliumbichromat oder -permanganat mit Salzsäure. Das entstehende Chlorsilber wird durch Wiederentwicklung geschwärzt.

Einen quantitativen Vergleich der Wirkung verschiedener Abschwächer versuchten E. Stenger und H. Heller (Ed. Jhb, p. 126, 1913). Dieselben setzten ihre Untersuchung der Abschwächung mit Persulfat fort (ZS. f. wiss. Phot., p. 309, 1913). Als Zusammenfassung früherer Resultate und Polemiken gegen Lüppe Cramer setzt sich der Vorgang in destilliertem Wasser aus zwei Phasen zusammen, einer primären, die sehr langsam verläuft, und einer sekundären, welche auf einer katalytischen Wirkung der primär gebildeten Silberionen beruht und bedeutend schneller verläuft. Die Geschwindigkeit der primären Reaktion steigt erheblich mit dem Säuregehalt der Persulfatlösung. Während in destilliertem Wasser die Silberionen im Schleier und den dünnen Partien sich nur in sehr geringer Menge und sehr langsam bilden, treten sie hier bei chlorhaltigem Wasser überhaupt nicht auf, während in den stärksten gedeckten Stellen der primäre Vorgang sehr schnell in den sekundären übergeht.

Die Vorgänge bei der Verstärkung untersuchte R. Namias (Phot. Korr., p. 303, 1913). Beim Bleichen eines Negativs mit Sublimat bilden sich Chlorsilber und Quecksilberchlorür. Beim Schwärzen mit Ammoniak resultiert eine übermässige Deckung der Lichter; eine Wiederentwicklung gibt eine bessere Gradation und die Möglichkeit der Wiederholung, aber ungenügende Deckung. Die besten Resultate gibt zuerst Schwärzen mit 4 prozentiger Natriumsulfidlösung und darauf Behandlung mit einem Entwickler. Zu konzentrierte Natriumsulfidlösungen verringern die Deckung, weil sie Chlorsilber lösen. Nach Desalmes erfolgt die Verstärkung durch Behandlung mit einem Gemisch von Kupferchlorid oder -sulfat mit Chlornatrium und Schwärzung mit Natriumstannat. Dasselbe Resultat wird beim Ausbleichen mit salzsaurer Bichromatlösung erzielt; das Kupfer als solches spielt also keine erhebliche Rolle.

Bei der Herstellung von Positiven durch Entwicklung ist die Farbe des erhaltenen Bildes von grosser Wichtigkeit und man hat vielfach versucht, auf diesem Wege farbige, vor allem braune Kopien direkt zu erhalten. Brauntönung durch Entwicklung behandelt ausführlich F. Pospiech (At. d. Phot., p. 140, 1913). Ein Teil der Versuche beruhen auf der Farbe des dichroitischen Schleiers bei erhöhter Exposition und langsamer Entwicklung. Derartige Methoden funktionieren aber nie zwangsläufig und geben keine gleichmässigen Resultate. Eine andere Möglichkeit besteht in der Anlagerung gefärbter Substanzen an das Silberkorn, vor allem der Oxydationsprodukte der Entwickler, wie Brenzkatechin, Metol mit Hydro-

chinon usw.; derartige Gemische befinden sich unter verschiedenen Namen im Handel. Besonders sulfittreies Brenzkatechin gibt gute Resultate; das entwickelte Bild ist braunschwarz und wenn man das Silber herauslöst, rein braun. Es muss überexponiert und reichlich entwickelt werden; zum Lösen des Silbers darf nur Farmerscher Abschwächer benutzt werden, da saure Oxydationsmittel, wie Bichromat und Permanganat mit Schwefelsäure das Farbstoffbild zerstören. Ähnliche Ausführungen finden sich bei Florence „Der Brenzkatechinentwickler und das Gaslichtpapier“ (At. d. Phot., p. 69, 1913), der auch empfiehlt, saures Fixierbad zu vermeiden.

Von der Société anonyme Utocolor wird unter dem Namen Ixipapier ein Papier zur Entwicklung in farbigen Tönen hergestellt, das sehr an die alten Chlorbrompapiere erinnert, aber sehr viel bessere und ausgesprochenere Farben gibt. Die Töne sind verschieden nach der Belichtungs- und Entwicklungszeit und nach der Zusammensetzung des Entwicklers, der aus Gemischen von Metol und Hydrochinon mit verschiedenen Zusätzen wie Weinsäure, Ferrocyankalium, Zitronensäure, Fixiernatron usw. besteht. René Salmon (Phot. Korr., p. 265, 1913). — Einen ganz anderen Weg schlug die Neue Photographische Gesellschaft mit ihrem Chromalpapier ein, welches Substanzen enthält, die sich mit den Oxydationsprodukten des Entwicklers zu schwer löslichen, gefärbten Körpern kuppeln. Das reine Farbstoffbild kann wieder durch Herausschwächen des Silberbildes isoliert werden; die erhaltenen Töne sind von grosser Reinheit und Kraft und zum Teil nicht unschön (Chem.-Ztg., Rep. p. 696, 1913).

Ein anderer Weg, farbige Bilder zu erhalten, beruht auf der nachträglichen Tonung. Die schönsten braunen Töne wurden früher bei der Behandlung mit heisser Alaunlösung erhalten. Gebr. Lumière und Seyewitz verwendeten später ein Gemisch von Natriumthiosulfat mit Natriumbisulfat und Dextrin, das infolge des Kolloidgehaltes nicht die weissen mitfärbt, wie die anderen Kalttonungen (Desalmes, Phot. Rundsch., p. 113, 1913). Dieses Verfahren dauert aber recht lange und noch bessere Resultate geben die Polysulfide, die entstehen, wenn man Natriumsulfid in kochendem Wasser löst und Schwefel zugibt. Die resultierende Lösung, welche Di- resp. Trisulfide enthält, wird kalt verwendet. Bei dem Verfahren nach Byk (D.R.P. 252 337) wirkt angeblich Schwefel im status nascendi, wenn man das mit Natriumsulfid getränkte Bild der Einwirkung eines Oxydationsmittels, z. B. Ammoniumpersulfat, unterwirft. Nach Desalmes (Bull. Soc. Franc. d. Phot., p. 2, 1913) gibt das Verfahren gute Resultate, aber verläuft nicht wie angegeben, sondern es entsteht Disulfid, das sich im Überschuss des Oxydationsmittels zu Natriumthiosulfat verwandelt. Gebr. Lumière vereinfachten neuerdings ihr altes Verfahren, indem sie das Bild einfach direkt aus dem Fixierbad 30 bis 40 Minuten lang in 1 prozentige Salzsäure bringen und dann gut waschen (Phot. Korr., p. 530, 1913).

Nach A. W. Vero (Phot. Korr., p. 156, 1913) soll man das Bild in Chromalaun härten und dann bei 50° mit einer ammoniakalischen Lösung von Schwefelleber behandeln. Es sollen so sehr schnell die beliebten purpurbraunen Töne erhalten werden.

Mit Blau- und Grüntonungen beschäftigte sich R. Namios (Phot. Korr., p. 284, 1913). Zur Blautionung dient ein Gemisch von Ammoniumferri-zitrat, mit Schwefelsäure angesäuert, und Ferri-cyankalium. Da das erstere stets etwas Oxydulsalz enthält, wodurch bei der Vermischung ein blauer

Niederschlag entsteht, wird ihm etwas Kaliumbichromat zugesetzt. Grüntonung wird erhalten durch Gemische mit Vanadinsalzen, da das Ferrocyanvanadium schön gelb ist.

Die Vorgänge bei der Platintonung untersuchten Gebr. Lumière und Seyewitz (Phot. Korrr., p. 109, 1913). Als gebräuchlichstes Salz dient Kaliumplatinchlorür, das aber nur in saurer Lösung wirkt. Dabei verhalten sich die starken anorganischen Säuren genau wie die schwachen organischen, reduzierend wirkenden, wie Ameisensäure. Da andere reduzierende Säuren, wie Oxalsäure, aber verlangsamen wirken, kann es sich um keine Reduktionserscheinung handeln, sondern wohl um eine Ionisation des Platinchlorürs. Aus den Platinbädern werden bei der Tonung ca. 90% des Metalls verbraucht; sie wirken also erheblich rationeller als die Goldbäder, während die nach der Tonung noch vorhandene Silbermenge erheblich kleiner als bei diesen ist und nur 25–30% der ursprünglichen Menge beträgt. — Die Tonfixierbäder enthalten meist erhebliche Mengen von Bleisalzen, die mit Natriumthiosulfat einen sich im Überschuss wieder lösenden Niederschlag von Bleithiosulfat geben, aber bei längerem Stehen einen schwarzen, bleihaltigen Niederschlag absetzen. Dieser wird gewöhnlich als Bleisulfid angesehen, enthält aber, wie W. H. Perkins und A. T. King (Chem. Ztrbl., p. 1754, 1913) fanden, erhebliche Mengen Schwefel und entsteht nach der Gleichung $4\text{PbS}_2\text{O}_3 = \text{PbS} + 4\text{S} + 3\text{PbSO}_4$.

Über Vorzüge und Nachteile von Entwicklungs- gegenüber Auskopierpapieren schreibt O. Mente (At. d. Phot., p. 102, 1913). Die früher beschriebene Eigenschaft des Hydrazins, eine Solarisation des Bromsilbers zu verhindern, wurde dazu benutzt, um Bromsilberauskopierpapiere herzustellen, in denen das Hydrazin als chemischer Sensibilisator wirkt. Sie sind zugleich auch mit Hervorrufung zu verwenden (W. H. Caldwell, Brit. Journ. Almanac, p. 639, 1913).

Die Sensitometrie der Auskopierprozesse beschäftigte mehrere Autoren. Ihre Charakterisierung nach denselben Methoden wie bei Platten empfiehlt K. Kieser (Ed. Jhb., p. 105, 1913). Als Normallichtquelle für das Scheinerphotometer dient eine zehnerkerzige Metallfadenlampe; die Schwärzungsmessungen erfolgen derart, dass man mit einem Objektiv ein Bild des zu messenden Feldes und eines gleichbehandelten, unbelichteten Stückes desselben Papiers auf je eine der Öffnungen eines Polarisationsphotometers projiziert.

Die jeweilige Schwärzung ist $\log \frac{i}{i_1}$, wobei i die Intensität des vom unbelichteten, i_1 die des vom geschwärzten Felde reflektierten Lichtes bedeutet. Die Genauigkeit genügt für die Zwecke der Praxis. — Inwieweit Papierkopien dem Hurter-Driffieldschen Gesetz folgen, untersuchte F. F. Remoik (Ed. Jhb., p. 117, 1913).

Die Arbeit von A. Schuller über die „Sensitometrie des Auskopierprozesses“ (Phot. Rundsch., p. 279, 1913) gibt nichts wesentliches Neues gegenüber der vorjährigen über das Schwärzungsgesetz fester lichtempfindlicher Schichten (ZS. wiss. Bot., 1912). Sehr bemerkenswert dagegen ist die Untersuchung zur „Sensitometrie des Pigmentprozesses“ (ZS. f. Repr., p. 34, 50, 1913). Dieser Prozess besitzt besondere Bedeutung für die Herstellung unveränderlicher Positive und neuerdings als Kopiermaterial im Schnellpressentiefdruck. Nach der theoretischen Forderung muss der Zusammenhang zwischen logarithmisch wachsender Belichtung und zu-

nehmender Dichte bei einer homogenen, lichtempfindlichen Substanz im Koordinatensystem durch eine Gerade ausgedrückt werden, die einen Neigungswinkel von 45° besitzt. Bei praktischen Versuchen zeigten sich in Übereinstimmung mit den Erfahrungstatsachen Abweichungen, die um so kleiner wurden, oder das Papier kopierte desto härter, je verdünnter das Sensibilisierungsbad von Kalium- oder Ammoniumbichromat genommen wurde. Diese Abweichung ist so zu erklären, dass bei der Belichtung die Dicke der durchdrungenen Bichromatschicht als absorbierendes Medium zu dem Farbstoff hinzutritt, beim Entwickeln aber herausgelöst wird, im fertigen Bilde also fehlt. Ihre Absorption wächst aber mit der Konzentration der Bichromatlösung, wodurch die Neigung der Geraden, die der fertigen Kopie entspricht, immer flacher, d. h. diese selbst immer weicher wird. Dasselbe bewirkt Zusatz von Ammoniak, wodurch die dunkle Farbe des Bichromats in die hellere des Monochromats verwandelt wird. Mit Zunahme der Konzentration nimmt der Schwellenwert ab, also die Empfindlichkeit zu, aber nicht proportional, sondern sie nähert sich einem Endwert, der praktisch nicht erreichbar ist, da schliesslich das Salz auskrystallisiert. Durch das bekannte Nachkopieren beim Liegen im Dunkeln wird die Gradation nicht verändert; es wird durch Einwirkung des bei der Belichtung gebildeten Chromisalzes auf unveränderte Bichromatgelatine verursacht, wobei sich wieder Chromisalz bildet, das immer weiter wirkt. Ein ähnlicher Vorgang spielt sich beim Liegen des unbelichteten Papieres ab, dessen Oberfläche stets etwas reduzierende Substanz enthält, wodurch seine Haltbarkeit begrenzt ist.

In der Farbenphotographie hat die Kinematographie keine erheblichen Fortschritte aufzuweisen. Das Kineidochrom von Berton und Audibert wurde weiter ausgearbeitet (Phot. Korr., p. 391, 1913), aber keines der Verfahren hat bisher praktische Bedeutung erlangt.

Von den Farbrasterverfahren steht das Autochromverfahren noch immer an der Spitze, wenngleich das Fabrikat zeitweilig recht erheblich an Ungleichmässigkeit in der Farbwirkung leidet. Für Blitzlichtaufnahmen wurde es, besonders von Porträtphotographen, in ziemlichem Umfang gebraucht; natürlich muss das Filter dementsprechend verändert werden (vgl. v. Hübl, Die Lichtfilter). — Ein neuer Raster wurde von der Paget Price Co. in den Handel gebracht, der sich von den anderen dadurch unterscheidet, dass er von der empfindlichen Schicht getrennt ist. Das Verfahren hat dadurch den Vorzug grösserer Billigkeit und besserer Kopierbarkeit, andererseits ist das Justieren der fertigen Bilder nicht ganz einfach. Sie zeichnen sich dagegen durch grosse Helligkeit und Richtigkeit der Farben aus. Infolge einer dickeren Bromsilberschicht sind die Pagetplatten weniger empfindlich gegen kleine Fehler in der Exposition und bilden heute schon ein recht brauchbares Material (E. König, „Ein neues Farbrasterverfahren“, Phot. Rundsch., p. 277, 1913; R. Renger, „Die Farbenplatte der Paget Co., Phot. Rundsch., p. 363, 1913). — Die Bildumkehrung bei Farbrasterplatten behandeln E. Stenger (At. d. Phot., p. 90, 1913) in einem geschichtlichen Aufsatz und Gebr. Lumière und Seyewitz (Phot. Korr., p. 5, 1913). Die zweite Belichtung kann vor oder nach dem Heranlösen des zuerst entwickelten Bildes geschehen. Dieses muss mit saurem Permanganat und nicht mit Bichromat erfolgen, weil das letztere das latente Bild stark angreift. Die zweite Entwicklung kann auch nach dem Fixieren und dann physikalisch geschehen.

Von Farbenkopierverfahren beschreibt E. König (Phot. Rundsch., p. 325) eine Kombination des Sanger-Shepherdschen mit der Pinatypie, indem die Kopien des ersteren mit Pinatypiefarbstoffen angefärbt werden, die nicht auslaufen, sondern die volle Schärfe der Kopie bewahren. — Das Ausbleichverfahren erfuhr eine grössere Zahl praktischer wie theoretischer Bearbeitungen, während es von dem Utocolorpapier ziemlich still geworden ist, da es doch in der Praxis keine erfreulichen Resultate gegeben hat. Zu seiner Theorie bemerkt K. Gebhardt (Phot. Korr., p. 76, 1913), dass es sich bei ihm nicht um eine Autoxydation der Farbstoffe handelt, sondern um einen Kondensationsvorgang, der durch Gegenwart der Luft nur wenig beeinflusst wird. Durch Erhöhung der Temperatur wird die Reaktionsgeschwindigkeit wesentlich erhöht im Gegensatz zu Textilfärbungen; Feuchtigkeit spielt keine Rolle. Derselbe Autor untersuchte den Einfluss des Substrats auf die Echtheit von Färbungen (Phot. Korr., p. 118, 1913, Ed. Jhb., p. 79, 1913). Je ausgesprochener die Affinität von Farbstoff zu Faser ist, desto grösser ist auch die Lichtechtheit dieses Komplexes, die von seinem Sättigungsbestreben, besonders gegenüber Sauerstoff, abhängt. Für die praktische Lichtempfindlichkeit kommt dazu die Stabilität des bei der Belichtung zunächst gebildeten „Färbungsperoxyds“; je leichter dieses durch intramolekulare Oxydation unter dem Einfluss des Lichtes zerstört wird, um so unechter wird die Färbung sein. Bei der Untersuchung aller derartiger Fragen spielen die Versuchsbedingungen eine grosse Rolle und es ist sorgfältig zu unterscheiden zwischen „Farbstoffen“ und „Färbungen“. Als Ursache der Lichtempfindlichkeit der Farbstoffe ist die unter dem Einfluss des Lichtes je nach der Konstitution mehr oder weniger gesteigerte Reaktionsfähigkeit zu betrachten. Die Veränderung im Licht beruht auf der Verbindung mit anderen Körpern, am häufigsten mit dem Sauerstoff und der Feuchtigkeit der Luft.

Neue Erfahrungen über Sensibilisatoren im Ausbleichprozess teilt A. Just mit (Phot. Korr., p. 169, 1913). Die Wirkung der von Smith vorgeschlagenen Thioharnstoffe nimmt mit der Zahl der eintretenden Substituenten, zu, wenn mindestens eine Allylgruppe vorhanden ist. Die Reaktion dabei hält Just für Reduktion, da durch Kaliumpermanganat die Färbung häufig wieder hergestellt wird. Wahrscheinlich entsteht zuerst eine Leukoverbindung, die vielleicht mit dem Sensibilisator unter Bildung einer komplexen Verbindung reagiert. Am günstigsten wirkt Diäthylallylthioharnstoff. — Gegen dessen Verwendung wendet sich Smith (Phot. Korr., p. 400, 1913), weil er in Wasser unlöslich und nur in Kollodium gut verwendbar ist. — Als guten Sensibilisator empfiehlt K. Worel (Ed. Jhb., p. 90, 1913) Harzleim, der besonders auf Methylenblau und Erythrosin vorzüglich wirkt. Mit seiner Hilfe ausgebleichtes Methylen- oder Toluidinblau gewinnt im Dunkeln seine Farbe zurück, aber nur bei Luftzutritt.

Eine interessante Methode, Spektren in ihrer natürlichen Farbe zu projizieren, schlägt Manne Siegbahn vor (Phys. ZS., p. 412, 1913), indem man Diapositive davon mit einem kontinuierlichen Spektrum derselben Dispersion durchleuchtet. — E. und J. Rheinberg beschrieben ihr früher referiertes Verfahren zur Farbenphotographie mittelst prismatischer Dispersion in einem sehr ausführlichen Vortrag vor der Royal Photogr. Soc. (ZS. f. wiss. Phot., p. 383, 1913).

Anorganische Experimentalchemie in der ersten Hälfte des Jahres 1913.

Von

F. Sommer.

Gruppe 0.

Aus der Gruppe der Edelgase verdient an dieser Stelle eine Arbeit von J. Stark Erwähnung. Der Verf. beobachtete beim Einleiten von argonreichem Bombensauerstoff in eine elektrisch durchströmte Kanalstrahlenröhre, in der Quecksilber zugegen war, dass Sauerstoff sowohl wie Stickstoff durch Bindung an Quecksilber schnell verschwanden. Dieses Reaktionsvermögen, das nach Ansicht des Verf. infolge chemischer Aktivierung zweiatomiger Gase durch Aufspaltung in Atome vor sich geht, ermöglicht eine einfache Darstellung von Argon. Ähnlich verhalten sich bei gleicher Behandlung Wasserstoff und Jod (Phys. ZS., Bd. 14, p. 437—438).

Gruppe I.

L. Hackspills Untersuchungen über die Alkalimetalle (Ann. Chim. et Phys. [8], Bd. 27, p. 613—96) enthalten einige Nachträge zu seinen früher über diesen Gegenstand in den C. r. erschienenen Abhandlungen. Der Verf. berichtet über die merkwürdige Einwirkung von Caesium und Rubidium auf aromatische Kohlenwasserstoffe. Bereits bei gewöhnlicher Temperatur, rascher etwas oberhalb seines Schmelzpunktes, reagiert Caesium mit Benzol unter Bildung einer amorphen, schwarzen Verbindung der Zusammensetzung C_6H_5Cs , wahrscheinlich nach der Gleichung: $3C_6H_6 + 2Cs = 2C_6H_5Cs + C_6H_8$ (Dihydrobenzol). Das Phenylcaesium verharzt beim Erhitzen und entzündet sich an der Luft. Wasser oder Alkalien hydrolysieren es zu Caesiumhydroxyd unter Diphenylbildung. In ähnlicher Weise verhält sich das Rubidium. Mit Toluol entsteht die analoge Tolyilverbindung. — Eine Untersuchung über die Dampfdrucke der Alkalimetalle veröffentlichte A. Kröner in den Ann. d. Phys. (4), Bd. 40, p. 438—452. — In ähnlicher Weise, wie früher die Darstellung wasserfreier Alkalioxyde durchgeführt wurde, synthetisierten E. Rengade und N. Costeanu durch direkte Einwirkung von Schwefel auf überschüssiges Metall die wasserfreien Alkalisulfide. Durch Destillation im Vakuum wurde der Überschuss des Metalls entfernt. Erhalten wurden Na_2S , K_2S und Rb_2S als weisse mikrokristallinische Pulver, Caesiumsulfid in Form grösserer Nadeln. Im allgemeinen sind die Sulfide widerstandsfähiger gegen chemische Einflüsse als die entsprechenden Oxyde (Ann. Chim. et Phys. [8], Bd. 11, p. 348).

V. Kohlschüppers und E. Eydmanns in Lieb. Ann. Bd. 398, p. 1 bis 48 erschienene Arbeit bildet eine Fortsetzung seiner Untersuchungen über Bildungsformen des Silbers. Nach Ansicht der Verff. kommen Bildungsformen allgemein dadurch zustande, dass ein Stoff, während er aus molekularer Zerteilung in Zustände grösserer Kondensation übergeht, der Einwirkung aller möglichen materiellen und physikalischen Faktoren ausgesetzt ist. Diesen äusseren Einflüssen geben die Stoffe infolge „molekularer Plastizität“ nach. Während früher die Ausscheidung des Silbers aus Lösungen behandelt war, bildet die Abscheidung aus festen Silberverbindungen den Gegenstand der vorliegenden Untersuchung. Die Produkte zeigen, je nachdem sie durch

Umsetzung, z. B. $\text{Ag}_2\text{O} + \text{H}_2 = 2\text{Ag} + \text{H}_2\text{O}$ oder durch Zersetzung, z. B. $2\text{Ag}_2\text{O} = 4\text{Ag} + \text{O}_2$ entstehen, Unterschiede, auf die in ausführlicher Weise eingegangen wird. Hingewiesen sei hier auch auf die von Kohlschütter und mehreren seiner Mitarbeiter in der ZS. f. Elekt., Bd. 19, p. 161—184 erschienenen Arbeiten: Zur Kenntnis der Formen elektrolytisch gefällter Metalle.

Über Goldchlorid erschienen zwei Arbeiten von E. Diemer und V. Lenher. Die Arbeiten enthalten unter anderem Angaben über Doppelsalzbildung und namentlich über die Einwirkung reduzierender Agentien (Journ. Am. Chem. Soc., Bd. 35, p. 552—559 und ibidem Bd. 35, p. 546—552).

Gruppe II.

Die bisher nur mangelhaft bekannten Eigenschaften des metallischen Berylliums veranlassten Fr. Fichter und Kas. Jabczynsky zu ihrer Abhandlung über Berylliummetall (Ber. Bd. 46, p. 1604). Die Verff. verbesserten das Lebeausche Verfahren (C. r., Bd. 126, p. 744, 1898; Ann. chim. [7], Bd. 16, p. 457, 1899), indem sie Schmelzen elektrolysierten, die nur 1 Mol. NaF auf 2 Mol. BeF_2 enthielten. Diese Mischungen wurden erhalten durch Lösen berechneter Mengen von Berylliumkarbonat oder Hydroxyd und Natriumkarbonat in konz. Flusssäure, Abdampfen und Schmelzen vor dem Gebläse. Elektrolysiert wurden 50 g der Salzmischung in einem Nickeltiegel (150 cm³ Inhalt). Zum Schmelzen erhitzt wurde mittelst eines Dreibrenners. Als Anode diente ein Kohlestab von 30 mm Durchmesser. Die Stromstärke betrug 7—10 Ampere, wobei zwischen den Elektroden eine Spannung von durchschnittlich 15 Volt herrschte. Die Temperatur der Schmelze muss ziemlich genau reguliert werden, da sich sonst leicht eine Nickel-Beryllium-Legierung bildet (Ni_2Be_5 ?), die den Tiegel durchlöchert. Die Stromverhältnisse bleiben bei der Elektrolyse fast 2½ Stunden lang konstant, sodann tritt bald der sogenannte „Anodeneffekt“ auf, wodurch die Spannung auf 60 Volt steigt und die Stromstärke auf 2—3 Amp. fällt. Hier wurden die Versuche abgebrochen. Die Schmelze wurde noch heiss mit einem Pt-Spatel herausgenommen, nach dem Erkalten fein gepulvert und in kleinen Portionen in viel Wasser (1—2 Liter) eingetragen. Die Salze lösen sich fast augenblicklich, die saure Reaktion wird durch Ammoniak unschädlich gemacht. Man erhält auf diese Weise 1,2 g schön krystallisiertes Beryllium (33% Stromausbeute). Das nach gasvolumetrischer Analyse 92,4% Metall enthaltende Produkt wurde zwecks völliger Reinigung durch wiederholtes Zentrifugieren des krystallisierten Präparates in einer Mischung von Äthylbromid und Alkohol, die auf ein spez. Gewicht von 1,95 eingestellt war, gesäubert. D [Oxyd] : rund 3; D [Metall] : 1,842.) Auf diese Weise konnte ein Metall von 98% erhalten werden. Die bisher von allen Beobachtern übereinstimmend mitgeteilte Tatsache, dass Beryllium bei gewöhnlicher Temperatur weder an trockener Luft noch in Wasser, selbst in siedendem, verändert werde, widerlegen die Verff., indem sie nachweisen, dass die scheinbare Unangreifbarkeit durch eine feine Oxydschicht, welche sich mit grosser Leichtigkeit über das Metall lagert, hervorgerufen wird. Hierdurch wird auch das Zusammenschmelzen des Metalls als Krystallpulver verhindert, weil jedes Partikelchen in seiner Oxydhaut eingeschlossen bleibt, deren Durchbrechung durch das geringe spezifische Gewicht des Metalls noch erschwert wird. Den Verff. gelang schliesslich durch Erhitzen von aus dem Krystallpulver hergestellten kleinen Zylinderchen im Wartenbergischen elektrischen

Wolframrohrvakuumofen (ZS. f. Elekt., Bd. 15, p. 866, 1909) bei 1400—1500° einen Regulus zu erhalten. Der Schmelzpunkt des Berylliums liegt indes wesentlich tiefer als 1500°. Der Mittelwert aus einer Anzahl von Versuchen ergab als Schmelzpunkt $1280^{\circ} \pm 20^{\circ}$. Beryllium ist sehr hart, ritzt Glas und wird von der Feile schwer angegriffen. Die Farbe des frisch gefeilten Metalls ist stahlgrau, nicht silberweiss. Das spez. Gewicht beträgt $D_{20^{\circ}}^{20^{\circ}} = 1,842$, das Atomvolumen berechnet sich demnach zu 4,94. Die Härte des geschmolzenen Berylliums liegt nach der Mohsschen Skala zwischen 6 und 7. Duktilität ist bei gewöhnlicher Temperatur nicht zu beobachten; das Metall ist spröde und zerfällt beim Hämmern. Bei höherer Temperatur wird es duktil. Die elektrische Leitfähigkeit wurde an durch Erhitzen auf Rotglut und Zusammenpressen im Schraubstock erhaltenen Metallstäbchen bestimmt. Es ergab sich bei 20° ein spezifischer Widerstand für 1 m Länge und 1 qmm Querschnitt von 18,47 Ohm bzw. eine Leitfähigkeit des Zentimeterwürfels von $5,41 \times 10^4$ rezipr. Ohm, also rund ein Zwölftel von der Leitfähigkeit des Kupfers bei 20°. Einige Mitteilungen über chemische Angreifbarkeit ergänzen die Abhandlung. Beim Vergleich von Magnesium, Beryllium und Aluminium ergibt sich mit 0,01 n Salz- oder Schwefelsäure eine abnehmende Angreifbarkeit in der genannten Reihenfolge. Mit dem Aluminium teilt das Beryllium die Unempfindlichkeit gegenüber kalter konzentrierter Salpetersäure (1,4). 10proz. Kalilauge, die Aluminiumdraht in der Kälte löst, gibt mit Beryllium erst in der Wärme Gasentwicklung; 50% Kalilauge löst es schon in der Kälte. — K. Mieleitner und H. Steinmetz erhielten Berylliumsulfid dadurch, dass sie sublimiertes Berylliumchlorid in einem sauerstoff- und wasserfreien Schwefelwasserstoffstrom allmählich schmolzen und schliesslich auf Rotglut erhitzen. Das chloridhaltige Reaktionsprodukt besass einen Gehalt an BeS von 97—98% und bildete eine weisse amorphe Masse. Gegen Wasser zeigte es selbst beim Kochen beträchtliche Beständigkeit. Verdünnte Säuren zersetzen es dagegen unter H₂S-Entwicklung. Beim Erhitzen an der Luft verbrennt es mit blauer Flamme zu SO₂ und BeO. Trockene Kohlensäure und Wasserstoff verändern das Sulfid selbst beim Erhitzen auf Rotglut nicht. Salzsäure und Bromwasserstoff bilden Chlorid bzw. Bromid, ebenso wirken die freien Halogene Chlor und Brom. Die Darstellung eines Jodides gelang jedoch auf diese Weise nicht. Im allgemeinen steht das Berylliumsulfid den Sulfiden der Erdaalkalien näher als dem des Aluminiums (ZS. f. anorg. Chem., Bd. 82, p. 92—96).

Die Untersuchung B. Bleyers und Br. Müllers über Verbindungen der arsenigen Säure mit Beryllium ergab folgende Resultate: Bestimmte Berylliumarsenite konnten nicht erhalten werden. Berylliumhydroxydgel nimmt arsenige Säure aus wässriger Lösung auf, und zwar ist die Aufnahmefähigkeit am grössten, wenn das Berylliumhydroxyd in statu nascendi auf die arsenige Säure einwirkt. Gesondert hergestelltes Berylliumhydroxydgel nimmt nur wenig arsenige Säure auf. Frisch gefälltes Berylliumhydroxyd in statu nascendi adsorbiert arsenige Säure bei Zimmertemperatur nach Massgabe der Adsorptionsgesetze (Freundlich, van Bemmelen, Biltz u. a.). Frisch gefälltes Berylliumhydroxyd in statu nascendi nimmt bei Siedetemperatur arsenige Säure nach Massgabe des Henryschen Gesetzes auf (Arch. d. Pharm., Bd. 251, p. 304—319).

Die thermische Dissoziation des Magnesiumcarbonates betrifft eine Arbeit von R. Marc und A. Simek (ZS. f. anorg. Chem., Bd. 82, p. 17—49). Die Verf. stellten fest, dass die Dissoziation ein ganz ausserordentlich langsamer Vorgang ist, sobald das Carbonat trocken ist. Längeres Erhitzen übt offenbar infolge Veränderung der Oberfläche ebenfalls auf die Dissoziation einen ungünstigen Einfluss aus. Umgekehrt wird der Prozess der Carbonatbildung durch Feuchtigkeit merklich beschleunigt. Die Arbeit enthält die Dissoziationskurve des Magnesits für 330° — 520° . 1 Atm. Druck besitzt das Carbonat bei 402° .

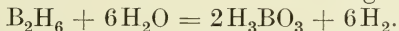
W. Moldenhauer und C. Roll-Hansen konnten bei ihren Versuchen, die Dissoziationsdrucke von Calciumhydrid, CaH_2 , aufzunehmen, die Existenz einer zweiten Calciumwasserstoffverbindung von der Zusammensetzung CaH nachweisen. Die Durchführung der Versuche gelang in einem mit Eisen ausgekleideten Porzellanrohr, da in einem einfachen Porzellanrohr verflüchtigtes Hydrid mit der Rohrwandung reagierte, und zwar konstante, aber zu grosse Dissoziationsdrucke erhalten wurden. Die Berechnung der Bildungswärme des Hydrids, CaH_2 , nach dem Nernstschen Wärmetheorem ergab Werte, die mit den kalorimetrischen Messungen von Guntz und Basset übereinstimmten (ZS. f. anorg. Chem., Bd. 82, p. 130—140).

Camille Matignon beschrieb ein Verfahren zur Darstellung von Barium aus Bariumoxyd durch Reduktion mittelst Silicium, das krystallisiert, amorph oder praktisch in Form von Ferrosilicium angewandt werden kann. Die Reaktion wurde in einem eisernen Rohre im Vacuum bei 1200° ausgeführt. Des BaO -Siliciumgemisch kam in Pastillenform zur Verwendung. Das Metall destillierte in den kälteren Teil des Rohres über (C. r., Bd. 156, p. 1378—1380). In ganz ähnlicher Weise wie das Barium reduzierte C. Matignon Magnesiumoxyd mittelst Aluminium zu Metall. Auch hier verwendete der Verf. Pastillen von Magnesia und Aluminium und erhitzte sie in Stahlröhren auf zirka 1200° . Das metallische Magnesium erschien im Verlauf der Reaktion schön krystallisiert in den kälteren Partien der Röhren (C. r., Bd. 156, p. 1157—1159).

Gruppe III.

Die zweite Abhandlung von A. Stock und Friederici über Borwasserstoffe (Ber., Bd. 46, p. 1959; cf. auch Stock und Massenez, Ber., Bd. 45, p. 3539) behandelt speziell einer neuen Borwasserstoff, B_2H_6 , der neben Wasserstoff als Zerfallsprodukt des gasförmigen Borwasserstoffs B_4H_{10} (Sdp. 16°) bei längerem Aufbewahren entsteht und bei -87° siedet. Die Formel des neuen Borwasserstoffs beweist, dass das Bor darin mindestens vierwertig sein muss und also dem Wasserstoff gegenüber nicht die Höchstvalenz drei besitzt, wie nach seiner Stellung im periodischen System erwartet werden muss. Vierwertigkeit scheint demgemäss wohl auch dem Borwasserstoff B_4H_{10} zuzukommen. Wie bei den Kohlenwasserstoffen der Kohlenstoff tritt also auch bei den Borwasserstoffen das Bor vierwertig auf. Die Verf. haben die Zersetzungsbedingungen des Borwasserstoffs B_4H_{10} im Hinblick auf die günstigste Bildung des Borwasserstoffs B_2H_6 systematisch studiert. Die Versuche ergaben schliesslich, dass im mehrstündigen Erhitzen von B_4H_{10} auf 100° ein bequemer Weg zur praktischen Darstellung von B_2H_6 besteht. Die Synthese lässt sich demnach leicht ausführen, wenn man reines B_4H_{10} -Gas ungefähr vier Stunden lang auf 100° erhitzt, indem man den oberen Teil eines in Quecksilber stehenden, zu höchstens einem Drittel mit dem Gase

gefüllten Rohres mit einer dampfdurchströmten Bleirohrschlange umgibt. Das hierbei gebildete, aus Wasserstoff, B_2H_6 , sehr wenig B_4H_{10} und Dämpfen schwer flüchtiger Borwasserstoffe bestehende Gas kühlt man mit flüssiger Luft ab und entfernt den nicht kondensierbaren Wasserstoff. Das Kondensat wird im CS_2 -Kühlbade auf $-112,1^0$ erwärmt: während B_4H_{10} und die schweren Borwasserstoffe bei dieser Temperatur nicht flüchtig sind, verdampft reines B_2H_6 . Es wird über Hg aufbewahrt. Ausbeute etwa 66 Volumenprozent oder 34 Gewichtsprozent des angewandten B_4H_{10} . Von der Reinheit des neuen Borwasserstoffs überzeugt man sich am leichtesten durch die Zersetzung mit Wasser. Hierbei zerfällt er nach der Gleichung:



Aus einem Teil Gas müssen sich also 6 Teile Wasserstoff bilden. Andererseits kann man die gebildete Borsäure unter Zusatz von Mannit mit Alkali titrieren. Auch durch Explosion des Gases mit überschüssiger Luft lässt sich der Borwasserstoff analysieren: $B_2H_6 + 3O_2 = B_2O_3 + 3H_2O$.

B_2H_6 ist ein farbloses Gas von charakteristischem wid. rlichen Geruch, der an B_4H_{10} , zugleich aber auch an Schwefelwasserstoff erinnert. Der Siedepunkt unter 760 mm liegt bei -87^0 bis -88^0 , der Schmelzpunkt liegt unter -140^0 . Die Beständigkeit des B_2H_6 ist viel grösser als diejenige des B_4H_{10} . Funkt man B_2H_6 , so scheiden sich, und zwar deutlich langsamer als beim B_4H_{10} , neben Bor auch höchst widerlich riechende, nicht flüchtige Borwasserstoffe aus. Beim Erhitzen mit freier Flamme zersetzt sich B_2H_6 unter Abscheidung farbloser und gelblicher fester Borwasserstoffe. Flüssigkeiten wie beim B_4H_{10} , sind nicht zu beobachten. Ultraviolettes Licht wirkt zersetzend auf B_2H_6 . An der Luft entzündet sich B_2H_6 nur, wenn ihm andere Borwasserstoffe beigemischt sind. Mit Alkalien reagiert B_2H_6 ähnlich wie B_4H_{10} ; es bildet z. B. mit Natronlauge Lösungen, in welchen die Anwesenheit von „Hypoboraten“ angenommen werden muss. Die Lösungen geben beim Ansäuern augenblicklich Wasserstoff ab und enthalten dann nur noch die gewöhnliche Borsäure. Aus der Arbeit verdient sonst noch eine Anordnung zur Konstanthaltung einer Temperatur von -112^0 durch Benutzung eines Bades von schmelzendem Schwefelkohlenstoff Erwähnung.

Im Anschluss an die guten Resultate, die E. Wedekind bei der Reduktion von Oxyden strengflüssiger Metalle durch metallisches Calcium im Hochvakuum erhalten hatte (s. Lieb. Ann., Bd. 395. p. 149 ff.), studierte er die Einwirkung von Calciummetall auf Salze von feuerbeständigen Sauerstoffsäuren. Da die Reduktion von Boraten besonders aussichtsreich erschien, wurden diese Versuche zunächst in Angriff genommen. Als Ausgangsprodukt diente Calciummetaborat, das aus Kaliummetaborat durch Fällen mittelst Calciumchlorids erhalten wurde. Durch Trocknen auf 100^0 und schliessliches Glühen in einer Platinschale wurde es völlig getrocknet. 30 g des fein gepulverten Calciumborats wurden mit 50 g feinen Calciumspänen innig gemengt und in die früher beschriebene (l. c.) eiserne Bombe gebracht, welche mit Rücksicht auf die geringe Oxydierbarkeit des erwarteten Calciumborides nur mit einer Wasserstrahlpumpe evakuiert zu werden brauchte. Beim Erhitzen auf dunkle Rotglut begann die Einwirkung. Als Reaktionsprodukt wurde ein poröser Kuchen erhalten, der fein zerrieben und zunächst mit verdünnter Essigsäure, dann mit verdünnter Salzsäure in der Wärme behandelt wurde. Schliesslich wurde mit heissem Wasser gewaschen und bei 100^0 getrocknet. Die Ausbeute bei diesem Verfahren ist quantitativ. Das

Borid zeigte die Formel CaB_6 , entsprach also der von Moissan zuerst angegebenen Zusammensetzung. Es bildet ein feines, hellbraunes Pulver, etwa von der Farbe des reinen Silberoxydes. Zu Pastillen gepresst, hält es sich in trockener Luft ziemlich gut, zerfällt aber unter Wasser recht schnell. Gesinterte Boridstücke sind ausserordentlich hart, man kann damit Glas schneiden wie mit Diamant. Beim Erhitzen des CaB_6 an der Luft tritt unter Glüherscheinung oberflächliche Oxydation ein. Gegen Säuren, mit Ausnahme von Salpetersäure, ist das CaB_6 beständig, ebenso gegen flüssige Alkalien. Schmelzendes Kali bzw. Soda schliessen ziemlich rasch auf. Im übrigen ist das Calciumborid eine indifferente und relativ beständige Verbindung (Ber., Bd. 46, p. 1885—1889).

Ein anderes Verfahren desselben Autors (Ber., Bd. 46, p. 1198) zur Darstellung von Metallboriden besteht in der direkten Vereinigung des betreffenden Metalls mit elementarem, amorphem Bor im elektrischen Vakuum-Lichtbogenofen. Beschrieben wurden die mit einer Reihe von Mitarbeitern durchgeführten Synthesen von Zirkonborid, Zr_3B_4 , Vanadiumborid, VB, Uranborid, UB_2 , und Molybdänborid.

In den Arch. Sc. phys. et nat. Genève [4], Bd. 35, p. 369—381, erschien von Fr. Fichter eine Abhandlung über Aluminiumnitrid und die Nutzbarmachung des atmosphärischen Stickstoffs. Die Arbeit gibt einen guten Überblick über die Chemie des AlN , das der Verf. direkt durch Erhitzen von Aluminiumpulver im N_2 -Strom bei zirka 700° im Heräusofen erhielt. Die Hydrolyse des Nitrids durch Säuren und Alkalien, sodann die Einwirkung von oxydierenden Agenzien, wie Luft, Chlor, Kohlensäure, sind in der Arbeit näher behandelt. Am leichtesten wird das Nitrid durch Flusssäure hydrolysiert, jedoch gestaltet sich der Aufschluss mit 20—30% kochender Schwefelsäure praktischer, da das Nitrid auch hierbei in 5—6 Stunden völlig zersetzt wird. Langsam erfolgt die Einwirkung von Jodwasserstoff- und Salpetersäure. Eine völlige Reindarstellung des Aluminiumnitrids (Rohprodukt) erzielte der Verf., als er völlig getrocknetes Chlorwasserstoffgas auf AlN einwirken liess; hierbei gehen die als Verunreinigung vorhandenen Metalle, wie Eisen und Aluminium, in Chloride über und sublimieren als solche leicht. Zu erwähnen ist sonst noch die Angabe Fichlers, dass bei dem Arbeiten nach dem Serpeckschen Verfahren (Ausgangsprodukte Al_2O_3 , C und N_2) die Temperatur 1800 — 1850° nicht überschritten werden soll, da sonst Al_2O_3 schmilzt und infolge Carbidbildung die Stickstoffabsorption verringert wird. — Den Serpeckschen Prozess behandelt auch eine Arbeit von Walter Fraenkel (ZS. f. Elekt., Bd. 19, p. 362—373). Der Verf. arbeitete in einem Kohlerohrkurzschluss-Ofen und konnte feststellen, dass die Reaktion unter Verwendung von Russ bei 1400° einsetzt, um mit steigender Temperatur anzuwachsen, ohne dass der Stickstoffdruck (die Versuche wurden bei 1 Atmosphäre und Drucken unterhalb 1 Atm. studiert) einen merklichen Einfluss auszuüben scheint. Dem Stickstoff beigemengtes Kohlenoxydgas bewirkt deutlich sinkende Reaktionsgeschwindigkeit, die schliesslich gleich 0 wird und einem Gleichgewicht entspricht, das bei 1500° bei 25—40 Vol% CO und bei 1600° bei 50—65% (Gasdruck in beiden Fällen 1 Atm.) liegt. Der Verf. konstatierte weiterhin, wie auch Fichler, die bei höherer Temperatur eintretende Carbidbildung, und zwar beginnt nach Fraenkel die Carbidbildung bereits oberhalb 1500° . Ein wichtiger Faktor bei der Reaktion ist die Natur der angewandten Kohle.

Gruppe IV.

Über Carbide liegen einige Untersuchungen von Ruff und E. Gersten vor. Die Verff. kommen noch einmal auf die Bildungswärme des Triferrocarbids zurück, da fast gleichzeitig mit ihrer ersten Veröffentlichung (Ber., Bd. 45, p. 63) von Jermilow Messungen publiziert wurden, welche von denen der Verff. differierten. Jermilow hatte die molekulare Bildungswärme des Triferrocarbids zu + 2,27 Cal. gefunden, gegenüber dem Ruffschen Werte von - 15,1 Cal. Die der Berechnung des letzterwähnten Wertes zugrundeliegenden Zahlen sind bis auf die Oxydationswärme des FeO zu $\frac{1}{3}$ Fe₃O₄ so weit sichergestellt, dass in diesen eine wesentliche Fehlerquelle nicht liegen kann. Es wurde deshalb nun auch noch die von Le Chatelier mit 25,7 Cal. gefundene Oxydationswärme des FeO zu $\frac{1}{3}$ Fe₃O₄ experimentell neu bestimmt und der Wert $28,6 \pm 1,8$ Cal. gefunden.

Eine Neuberechnung der früher ermittelten Zahlen unter Zugrundelegung dieses Wertes ergab als molekulare Bildungswärme von:

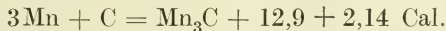
$$\text{Fe}_3\text{O}_4 \text{ (Fe} = 55,8) \quad 267,1 \pm 0,2 \text{ Cal.}$$

$$\text{FeO} \quad 60,4 \pm 1,8 \text{ Cal.}$$

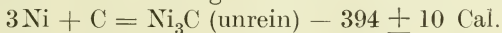
$$\text{Fe}_3\text{C (aus } \alpha\text{-Eisen und Graphit)} \quad - 15,3 \pm 0,2 \text{ Cal.}$$

Die Abweichung des Jermilowschen Wertes für die Bildungswärme des Fe₃C von dem Ruffschen findet ihre Erklärung in der Verwendung höherer Werte für die molekulare Bildungswärme des Fe₃O₄ und FeO. Benutzt man die oben gegebenen Zahlen bei der Berechnung der Bildungswärme des Fe₃C aus den Jermilowschen Versuchsdaten, so führen auch diese zu negativen Werten.

Weiterhin veröffentlichten die Verff. auch eine Abhandlung über die Carbide des Mangans und Nickels. Mangancarbid wurde aus aluminothermisch hergestelltem Mangan erhalten, indem dieses ca. 20 Minuten im Kohletiegel bei 1600° im elektrischen Vakuumofen unter einem Druck von 20 mm mit Kohlenstoff gesättigt wurde. Aus dem Carbidregulus konnte völlig reines kristallisiertes Carbid isoliert werden. Schwieriger gestaltete sich die Herstellung des Nickelcarbids infolge der grossen Zerfallsgeschwindigkeit des Trinickelcarbids beim Abschrecken der flüssigen Nickelkohlenstofflegierung. Reines Ni₃C konnte deshalb auch nicht erhalten werden. Für die Bildungswärmen des Mangancarbids fanden die Verff. die thermochemische Gleichung:



Die entsprechende Gleichung für das Trinickelcarbid lautet:



Da der Bildungswärme in kondensierten Systemen die Affinität der sich verbindenden Elemente parallel geht, so findet in diesen Wärmetönungen auch die äusserst geringe Beständigkeit des Nickelcarbids, die etwas grössere des Eisencarbids und die grosse des Mangancarbids ihre Erklärung (Ber., Bd. 46, p. 394—413).

Siegfried Hilpert und M. Ornstein stellten Carbide des Molybdäns und Wolframs dar, indem sie die pulverförmigen Metalle mit Methan oder Kohlenoxyd bei höherer Temperatur behandelten. Bisher waren von Moissan definierte Carbide dieser Metalle nur durch Schmelzen von Wolfram und Molybdän bzw. ihrer Sauerstoffverbindungen bei Gegenwart von Kohle im elektrischen Lichtbogenofen dargestellt worden. Die hierbei erhaltenen Produkte entsprachen den Zusammensetzungen MoC und Mo₂C bzw. WC und W₂C. Kohlenstoffreichere Carbide darzustellen, gestaltete sich nach diesem

Verfahren dagegen ziemlich umständlich. Bei ihren Arbeiten mussten die Verff. des Methangleichgewicht: $\text{CH}_4 \rightleftharpoons \text{C} + 2\text{H}_2$ und das Kohlenoxydgleichgewicht: $2\text{CO} \rightleftharpoons \text{C} + \text{CO}_2$, das bei verschiedenen Temperaturen von Mayer und Altmayer (Ber., Bd. 40, p. 2143) bzw. u. a. von Boudouard (C. r., Bd. 130, p. 132) bestimmt worden ist, in entsprechender Weise berücksichtigen. Da beim Kohlenoxyd mit sinkender Temperatur die Neigung zur Abscheidung von Kohlenstoff zunimmt, umgekehrt aber die Reaktionsgeschwindigkeit abnimmt, musste ein Maximum der Kohlenstoffaufnahme bei mittlerer Temperatur liegen. Es wurde demgemäss bei verschiedenen Temperaturen 8 Stunden mit gleichen Gasmengen carburiert und, um wirklich die Aufnahmegrenzen für Kohlenstoff festzustellen, wurde mit nur 0,5 g Metall gearbeitet. Am klarsten definiert sind die Resultate bei 1000°. Hier wurde ein Endzustand recht schnell erreicht und ein Carbid Mo_2C ($\text{C} = 5,88\%$) von hellgrauer Farbe erhalten. Wasser zersetzt das Carbid oberflächlich unter Bildung von blauem Oxyd. Nicht oxydierende Säuren sind ohne Wirkung. Dagegen lösen Königswasser, Salpetersäure usw. unter Abscheidung von Kohlenstoff. Weniger scharf definiert sind die Resultate bei 800°, da hier Carbide entstanden, deren Zusammensetzung zwischen den Formeln Mo_3C_4 und Mo_2C_3 lag. Bei 600° erreichten die Verff. der geringen Reaktionsgeschwindigkeit wegen die gleiche Stufe wie bei 1000°, nämlich Bildung des Carbids Mo_2C . Entsprechende Versuche beim Wolfram führten bei 1000° zur Bildung des Carbids W_3C_4 . Carburierungen mit Methan, die speziell beim Wolfram studiert wurden (das Methan war bei diesen Versuchen, um günstige Gleichgewichte zu erhalten, mit Wasserstoff im Verhältnis 1 : 1 verdünnt), ergaben bei 800° ein Carbid WC . Bemerkt sei noch, dass sich die Carbide auch bilden, wenn man statt der Metalle die Trioxyde verwendet (Ber., Bd. 46, p. 1669 bis 1675). — E. Briner und A. Kuhne verneinen die intermediäre Bildung eines Subcarbids beim Erhitzen von Calciumcarbid, welche verschiedentlich in der Literatur angenommen wird, und glauben an den einfachen thermischen Zerfall des Carbids in seine Elemente (C. r., Bd. 156, p. 620—622).

Aus Ch. R. Sangers und E. R. Riegels Untersuchung über die Einwirkung von SO_3 auf SiCl_4 ist hervorzuheben, dass geschmolzenes Schwefeltrioxyd mit Siliciumtetrachlorid bei längerem Stehen oder 6—10stündigem Erhitzen auf 50° nach der Gleichung: $2\text{SiCl}_4 + 2\text{SO}_3 = \text{Si}_2\text{OCl}_6 + \text{S}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$ reagiert. Arbeitet man mit einem Überschuss an Schwefeltrioxyd, so tritt Reaktion nach dem Schema: $\text{Si}_2\text{OCl}_6 + 6\text{SO}_3 = \text{SiO}_2 + 3\text{S}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$ ein. Es bildet sich also zunächst Siliciumoxychlorid Si_2OCl_6 und nicht Silicophosgen, wie ev. aus Analogie des Siliciums mit dem Kohlenstoff zu erwarten gewesen wäre (ZS. f. anorg. Chem., Bd. 80, p. 252—276).

Gruppe V.

Zur Frage des Struttischen aktiven Stickstoffs liegen einige Arbeiten vor. F. Comte (Phys. ZS., Bd. 14, p. 74—76) sowohl wie E. Thiede (Ber., Bd. 46, p. 340, vorläufige Mitteilung) sind der Meinung, dass die von Strutt beschriebenen Erscheinungen dem wirklich reinen Stickstoff nicht zukommen, sondern durch einen geringen Sauerstoffgehalt verursacht werden. Sorgfältig gereinigter Stickstoff zeigt die unter dem Einfluss der elektrischen Entladung beobachtete Luminescenz nur sehr schwach, während bei systematischem mit Sauerstoff verunreinigtem Stickstoff die Lichterscheinung bedeutend an Intensität zunimmt. Im Gegensatz hierzu stehen die Beobachtungen von

A. König und E. Elöd (Phys. ZS., Bd. 14, p. 165—167), welche Strutts Beobachtungen vollkommen bestätigen. Die Verff. fanden die Intensität und die Dauer des Nachleuchtens abhängig vom Gasdruck und zwar derart, dass bei niedrigem Druck die Lumineszenz länger andauert. Je intensiver der Stickstoff gereinigt wurde, um so stärker wurde das Nachleuchten und um so länger dauerte es an. Die Verff. vermuten, dass Combes Stickstoff ev. ausser Sauerstoff andere Verunreinigungen, vielleicht kohlenwasserstoffhaltige Gase, aus dem Hahnfett enthielt. Auch R. J. Strutt ergreift zu dieser Angelegenheit in der Phys. ZS., Bd. 14, p. 215 noch einmal das Wort. Er betont ausdrücklich, dass der von ihm verwandte Stickstoff sauerstofffrei war. Auch er erwähnt, dass, je reiner der Stickstoff war, das Nachleuchten um so stärker auftritt. Seiner Meinung nach muss Combes Stickstoff vielleicht Verunreinigungen enthalten haben, die sich bei der Reinigung des Stickstoffs eingestellt haben.

Eine andere Polemik wurde veranlasst durch Adolf Königs Veröffentlichung „Über den Chemismus der Stickoxydbildung“ (Ber., Bd. 46, p. 132), welche eine Entgegnung auf die gleichnamige Mitteilung von Franz Fischer und Emil Hene (Ber., Bd. 45, p. 3652) darstellt. Bekanntlich haben die letzteren Autoren eine „einfache chemische Erklärung“ für die Abweichungen vom Massenwirkungsgesetz, welche bei der elektrischen Stickstoffoxydation beobachtet worden sind, zu geben versucht. Die von Escales im Jahre 1906 suggerierte Annahme einer besonderen Aktivierung des Stickstoffs wird von ihnen von vornherein ausgeschaltet, da ja Strutts „aktiver Stickstoff“ mit Sauerstoff nicht reagiere. Vielmehr glauben sie auf Grund ihrer Versuche mit Funken, Lichtbogen und stillen Entladungen, dass eine Aktivierung des Sauerstoffs der Stickoxydbildung stets vorangehe, dass es nur auf diese Aktivierung ankomme. A. König kommt nun in seiner Kritik der Fr. Fischer-E. Heneschen Versuche zu dem Resultat, dass die Feststellung, wonach der Stickstoffoxydation in elektrischen Entladungen eine Aktivierung des Sauerstoffs und nicht des Stickstoffs vorausgehe, bei genauer Betrachtung der mitgeteilten Versuche als eine blossе Hypothese erscheint, welche nicht mehr Wahrscheinlichkeit als die der alleinigen Aktivierung des Stickstoffs besitzt. Vielmehr spricht seiner Meinung nach gerade der Umstand, dass Strutts aktiver Stickstoff mit Sauerstoff nicht reagiert, wie auch gewöhnlicher Stickstoff von dem gegenüber vielen Stoffen gewiss recht aktiven Ozon nicht oxydiert wird, für die Auffassung, dass eine gleichzeitige Aktivierung beider Gase, des Stickstoffs und des Sauerstoffs, stattfinden muss, damit eine Reaktion der beiden miteinander zustande kommt.

In einer Entgegnung (Ber., Bd. 46, p. 603) bringen Fr. Fischer und E. Hene ein grosses Versuchsmaterial herbei zur Bestätigung ihrer Auffassung, dass der Bildung des Stickoxydes bei der elektrischen Entladung eine Aktivierung des Sauerstoffs, nicht aber eine solche des Stickstoffs vorangeht. Bei den Versuchen mit Funken wird schliesslich am meisten Stickoxyd da erhalten, wo die Versuchsbedingungen am meisten aktiven Sauerstoff gebildet haben, am meisten also dann, wenn reiner Sauerstoff gefunkt wird. Am wenigsten da, wo reiner Stickstoff gefunkt wird. Auch bei den Versuchen mit dem Lichtbogen und der stillen elektrischen Entladung lassen sich die Erscheinungen durch die Auffassungsweise der Verff. erklären. — Aus den Versuchen von E. Briner und Bubnow (C. r., Bd. 156, p. 228—230) über die Stickoxydzersetzung bei Drucken zwischen 50 und 70 Atmosphären und

bei Temperaturen zwischen -80 und $+300^{\circ}$ ist zu ersehen, dass zwei nebeneinander verlaufende Reaktionen stattfinden. Sie entsprechen den Gleichungen $\text{NO} = \frac{1}{2}\text{N}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2$ und $2\text{NO} = \frac{1}{2}\text{N}_2\text{O} + \frac{1}{2}\text{O}_2$. Daneben bildet sich durch den abgespaltenen Sauerstoff noch N_2O_3 , NO_2 und N_2O_4 . Temperaturerhöhung beschleunigt die zweite Reaktion. P. Askenasy und E. L. Renyi unterzogen die in der älteren Literatur vorhandene Angabe, nach welcher beim Erhitzen von Braunstein an der Luft Stickoxyde entstehen sollen, einer Nachprüfung. Es zeigte sich zwar, dass sowohl technischer wie natürlicher Braunstein tatsächlich geringe Mengen Stickoxyde abgibt (maximal $0,2 \text{ mg NO}$ auf 10 g Stst.), dass aber das entwickelte Stickoxyd aus dem Braunstein selbst stammt. Wendet man ein reines, aus KMnO_4 dargestelltes Präparat an, so entwickelt dasselbe beim Erhitzen keine Stickoxyde.

D. Meneghinis Arbeit über die katalytische Oxydation des Ammoniaks (Gazz. chim. ital., Bd. 43, I, p. 81–90) behandelt die Reaktion zwischen Ammoniak und Sauerstoff bzw. Luft. Der Verf. formuliert die möglichen einfachen Reaktionsgleichungen und legt ihre Abhängigkeit von der Temperatur bzw. Konzentration der Reaktionskomponenten dar. Von den verschiedenen zur Verwendung kommenden Katalysatoren gaben Pyrit, Chromoxyd und die Oxyde der seltenen Erden die besten Resultate. — Beiträge zur Dampfdruckkurve des festen Stickstofftetroxydes enthält die Arbeit von F. Russ (ZS. f. phys. Ch., Bd. 82, p. 217–222). — W. R. E. Hodgkinson stellt in einer Arbeit über Hydrazinnitrat die thermische Zersetzungsgleichung dieses Salzes fest. Nach dem Verf. zerfällt das bei 70° schmelzende Salz $\text{N}_2\text{H}_5\text{NO}_3$ fast genau nach der Gleichung:

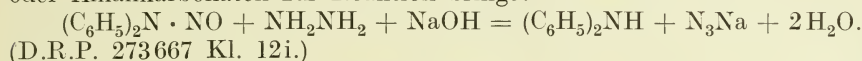


Die Einwirkung verschiedener Metalle auf konzentrierte Lösungen sowie auf die Schmelze des Salzes ist ebenfalls kurz behandelt (Journ. Soc. Chem. Ind., Bd. 32, p. 519–520).

Lothar Wöhlers und W. Krupkows Arbeit betreffend die Lichtempfindlichkeit gewisser Azide, ist als Beitrag zur Deutung des photographischen latenten Bildes gedacht. Die Resultate der Arbeit sind die folgenden: Es wurde gefunden, dass Silberazid, wie von Blei- und Mercuroazid schon bekannt war, in hohem Grade lichtempfindlich ist, und dass die mannigfaltige Färbung der genannten Azide im Sonnen- oder Quecksilberlicht mit Stickstoffentwickelung verknüpft sind. Die Sensibilität der Belichtungsprodukte gegen Schlag und Temperaturerhöhung zeigte, dass sie nicht aus einem neuen Subazid bestehen, vielmehr aus einem Gemisch von unverändertem Normalazid mit fein verteiltem Metall kolloidaler Natur. Das im Licht abgeschiedene Metall ist mikroskopisch wahrzunehmen und mikrophotographisch objektiv erkennbar, besonders die Quecksilbertröpfchen des Mercuroazids. Die Lichtempfindlichkeit des neu dargestellten Cuproazids wurde analog derjenigen der genannten Azide befunden. Das belichtete Bleiazid bildet unter Wasser beträchtliche Mengen Ammoniak infolge gleichzeitiger Hydrolyse und Reduktion der Säure durch metallisches Blei. Die Resultate legen mit einer gewissen Beschränkung den Analogieschluss nahe für den photochemischen Vorgang im Silberhaloid der photographischen Platte, wonach die damit verknüpfte Änderung der Eigenschaften bedingt ist durch eine Adsorptionsverbindung von fein verteiltem Metall und unverändertem Haloid, nicht aber durch mehrere Subhaloide verschiedener Farben. Die Arbeit enthält weiterhin die Darstellung eines basischen Blei- und Cupriazides

der Zusammensetzung PbO , PbN_6 bzw. CuO , CuN_6 . Die Homogenität dieser Salze wurde durch ihr abweichendes Verhalten von dem eines Gemenges ihrer Komponenten dargetan (Ber., 46, p. 2045).

A. W. Browne und A. E. Houlehan zeigten, dass Ammoniumazid bei -33° im Gegensatz zum Ammoniumchlorid, -bromid und -jodid ein Diammonat von der Zusammensetzung $\text{NH}_4\text{N} \cdot 2\text{NH}_3$ zu bilden imstande ist. Sie erhielten es in Form heller farbloser Prismen (Journ. Am. Chem. Soc., Bd. 35, p. 649—658). — Die Darstellung von Natriumazid berührt ein Patent von Staudinger. Das Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, dass man Hydrazinhydrat bzw. Hydrazinsalze mit Nitrosaminen von sekundären Aminen, wie Diphenylamin, in alkoholischer Lösung unter Zusatz von Alkali oder Alkalikarbonaten zur Reaktion bringt:



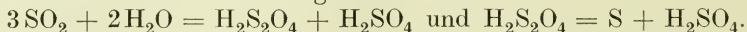
Über die festen Phosphorwasserstoffe erschien in den C. r., Bd. 156, p. 1466—1468 eine Mitteilung von Hackspill. Der Verf. erhielt bei der Zersetzung der Alkaliphosphide P_5M_2 (cf. Hackspill und Bossuet, C. r., Bd. 154, p. 209) mit verdünnten Säuren (am besten Essigsäure) einen hellgelben festen Phosphorwasserstoff der Zusammensetzung P_5H_2 . Diesen erhielt er auch aus dem Stockschen Phosphorwasserstoff $\text{P}_2\text{H}(\text{P}_{12}\text{H}_6)$ durch Erhitzen im Vakuum auf 80° . Er bezweifelt demgemäss die Existenz eines Phosphorwasserstoffs von der Formel Stocks, hält diesen vielmehr für seinen mit P_2H_4 verunreinigten Phosphorwasserstoff P_3H_2 . — A. Stocks und K. Friedericis Arbeit über das Tetraphosphorthrisulfid P_4S_3 und ein neues Phosphoroxysulfid $\text{P}_4\text{S}_3\text{O}_4$ widerlegt die Auffassung, dass die Trübung, welche Lösungen des in der Zündmassenfabrikation verwendeten Phosphorsulfids P_4S_3 , allmählich erleiden, auf die Einwirkung der Luftfeuchtigkeit zurückzuführen ist. Die Verff. konnten vielmehr zeigen, dass die Unbeständigkeit der P_4S_3 -Lösungen durch Sauerstoffabsorption veranlasst wird, indem sich P_4S_3 zu einem bis jetzt unbekannten Phosphoroxysulfid, $\text{P}_4\text{S}_3\text{O}_4$, oxydiert. Die Darstellung gestaltet sich bequem, wenn man durch die Lösung von 10 g P_4S_3 in 40 cm³ reinen trockenen Schwefelkohlenstoff bei Zimmertemperatur 240 Stunden lang trocknen, mit CS_2 gesättigten Sauerstoff leitet. Das abgeschiedene Oxydationsprodukt wird sorgfältig mit CS_2 gewaschen und sodann im Vakuum über P_2O_5 , schliesslich im H_2 -Strom von Schwefelkohlenstoff befreit. Der neue Stoff reiht sich den schon bekannten Phosphoroxysulfiden $\text{P}_2\text{S}_3\text{O}_2$ und $\text{P}_4\text{S}_4\text{O}_6$ an. Es ist ein augenscheinlich nicht krystallisiertes, in den gebräuchlichen Lösungsmitteln unlösliches, gelblich weisses, lockeres Pulver, das gegen 250° zu einer goldgelben Flüssigkeit schmilzt. Viel schneller als durch Sauerstoff werden die P_4S_3 -Lösungen durch Ozon oxydiert, dabei entstehen auch höher oxydierte Produkte. Die Arbeit enthält ausser einer näheren Charakteristik des Oxydsulfids auch nähere Angaben über das als Ausgangsmaterial verwendete Tetraphosphorthrisulfid (Ber., Bd. 46, p. 1380). — Die Hydrolyse des Wismutnitrats behandelt H. Quercaroli in einer Untersuchung, die in der Gazz. chim. ital., Bd. 43, I, p. 97 bis 124 erschien.

Gruppe VI.

Im Journ. Am. Chem. Soc., Bd. 49, p. 55—68, veröffentlichte Yoshito Yamauchi eine Arbeit über Reaktionen des Ozons mit gewissen anorganischen Salzen. Untersucht wurde die oxydierende Wirkung auf Stannosalze, auf

Thiosulfat, auf ammoniakalische Thallionitratlösung, auf Mercuronitrat, Ferroammoniumsulfat und Arsentrioxyd und die genaue Reaktionsgleichung aufgestellt. — Infolge der von W. Traube publizierten Versuche (siehe Ber., Bd. 45, p. 2201) über die Einwirkung des Ozons auf Alkalihydroxyde kommt W. Manchot auf seine vor sieben Jahren beschriebene Reaktion des flüssigen Ammoniaks mit Ozon zurück. Leitet man Ozon bei tieferer Temperatur in flüssiges Ammoniak ein, so färbt sich dieses intensiv orangerot. Die Farbe erinnert in auffallender Weise an die Farbe des mit Ozon behandelten Kaliumhydroxyds. Besonders interessiert den Verf. in der vorliegenden Arbeit festzustellen, welche Bedeutung die Gegenwart von Wasser für das Zustandekommen der charakteristischen Färbung hat. Die Versuche zeigten, dass Feuchtigkeit die Reaktion begünstigt, während ihr Ausschluss sie erschwert. Es besteht daher die Wahrscheinlichkeit, dass es sich hier um eine eigentliche Reaktion des Ammoniumhydroxyds handelt, welches letzteres bei den angewandten niederen Temperaturen wohl beständig sein könnte. (Ber., Bd. 46, p. 1089). — Fr. Fischer und O. Priess nahmen die von Moritz Traube im Jahre 1887 veröffentlichten Versuche, wonach man bei der Elektrolyse verdünnter Schwefelsäure unter Anwendung eines Diaphragmas den in der Kathodenflüssigkeit gelösten Sauerstoff zu Wasserstoffsuperoxyd reduzieren kann, wieder auf. Die Versuche wurden auf Sauerstoff von Atmosphärendruck ausgedehnt, und dabei wurde festgestellt, dass man 0,32prozentige Peroxydlösungen an der Kathode erhalten kann, während man beim Durchleiten von Luft nur 0,26prozentige erhält. Die Stromdichte betrug dabei 0,02 Amp./qdm. Bei der Elektrolyse unter hohem Sauerstoffdruck wachsen die Ausbeuten und die erreichbaren Konzentrationen mit wachsendem Sauerstoffdruck. Bei einer Klemmenspannung von 2 Volt und einer Stromdichte von über 2 Amp./qdm kann man bei 100 Atm. Druck 2,7prozentige Peroxydlösungen erhalten mit einer Energieausbeute von 300–400 g Wasserstoffperoxyd pro Kilowattstunde. Unter Verzicht auf gute Stromausbeute konnten die Verff. bis zu einer 5prozentigen Peroxydlösung kommen. Die Arbeit enthält die Beschreibung eines Stahlapparates, der es gestattet, Elektrolysen bei Drucken bis zu 100 Atm. bei gleichzeitigem Rühren auszuführen (Ber., Bd. 46, p. 698–709).

E. Jungfleisch und L. Brunel wiesen nach, dass die Einwirkung von Wasser auf Schwefligsäureanhydrid, welche die Verff. bei verschiedenen Temperaturen in zugeschmolzenen Glasröhren studierten, in der Hauptsache nach den beiden Gleichungen verläuft:

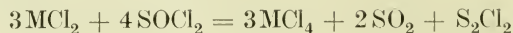


Als Endprodukte erhält man also Schwefel und Schwefelsäure, während intermediär hydroschweflige Säure entsteht. Die Einwirkung wurde bei Temperaturen bis 160° studiert (C. r., Bd. 156, p. 1719–1724).

Die Einwirkung von Thionylchlorid auf die Oxyde der Metalle und Metalloide erfolgt nach H. B. North und A. M. Hagemann (Journ. Am. Chem. Soc., Bd. 35, p. 352–356) unter Bildung von Metallchlorid und von schwefeliger Säure:



Liegt die Bildung eines höheren Chlorides des betreffenden Metalls im Bereich der Möglichkeit, so erfolgt nach



Bildung der höheren Oxydationsstufe. An verschiedenen Beispielen wird dieser Reaktionsverlauf bewiesen.

Über die Einwirkung von Thionylchlorid auf höhere Oxyde und Peroxyde erschien eine zweite Abhandlung derselben Verff. (Journ. Am. Chem. Soc., Bd. 35, p. 543—546). Thionylchlorid setzt sich bei einer Temperatur von zirka 150° leicht mit den Superoxyden des Bariums, Bleis und Mangans um und zwar erfolgt die Reaktion nach folgenden vier Gleichungen:

1. $\text{RO}_2 + 2\text{SOCl}_2 = \text{RCl}_2 + \text{SO}_2 + \text{SO}_2\text{Cl}_2$,
2. $2\text{RO}_2 + 2\text{SOCl}_2 = \text{RCl}_2 + \text{RSO}_4 + \text{SO}_2\text{Cl}_2$,
3. $\text{Pb}_3\text{O}_4 + 4\text{SOCl}_2 = 3\text{PbCl}_2 + 3\text{SO}_2 + \text{SO}_2\text{Cl}_2$,
4. $2\text{Pb}_3\text{O}_4 + 6\text{SOCl}_2 = 5\text{PbCl}_2 + \text{PbSO}_4 + 4\text{SO}_2 + \text{SO}_2\text{Cl}_2$.

Gleichung 1 tritt in Kraft bei einem grossen Überschuss von Thionylchlorid, Gleichung 2 bei Anwendung molekularer Mengen, Mennige speziell reagiert nach Gleichung 3 und 4. Alkalisuperoxyde reagieren bereits in der Kälte mit grösster Heftigkeit nach Gleichung 1 und 2. — Durch Destillation von Selenoxychlorid, SeOCl_2 , mit Natriumbromid bei geringem Unterdruck erhielt R. Glanser ein Selenoxybromid der Zusammensetzung SeOBr_2 , welches aus Lösungen von CS_2 , CCl_4 oder $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4$ in Form gelblicher, zwischen 30 und 40° schmelzender Krystalle gewonnen wurde (ZS. f. anorg. Chem., Bd. 80, p. 277—279). — N. D. Costeanu studierte die Einwirkung gasförmiger Kohlensäure auf verschiedene anorganische Sulfide. Während Kohlensäure mit den Sulfiden des Silbers, Kupfers, Cadmiums, Wismuts und Antimons nicht reagiert, findet mit Siliciumsulfid bei 1100° Umsetzung nach der Gleichung statt: $2\text{CO}_2 + \text{SiS}_2 = 2\text{CO} + 2\text{S} + \text{SiO}_2$. Schweflige Säure bildet sich bei der Reaktion nicht; dies steht völlig mit der Berthelot'schen Angabe in Einklang, wonach die Einwirkung von CO auf SO_2 unter Bildung von CO_2 -Gas und Schwefel vor sich geht (C. r., Bd. 156, p. 185—187).

Bei Leitfähigkeitsmessungen in Mischlösungen von seleniger Säure und Ammoniak fand Eugène Cornec (Ann. Chim. et Phys [8], Bd. 27, p. 697 bis 701) im Gegensatz zu den früher von Miolati und Mascati (Gazz. chim. ital., Bd. 31, I, p. 93) ausgeführten Versuchen, dass nur ein Diselenit, $\text{SeO}_3 \cdot \text{H} \cdot \text{NH}_4$, und ein neutrales Selenit $\text{SeO}_3(\text{NH}_4)_2$ existiert, während die aufgenommenen Kurven die Annahme eines Salzes, bestehend aus 3 Mol. NH_3 und 1 Mol. H_2SeO_3 , verneint. — Victor Lenher und Edward Wolesensky veröffentlichten im Journ. Am. Chem. Soc., Bd. 35, p. 718—733, eine Studie über die metallischen Tellurite. Alkalitellurite erhielten die Verff. durch Zusammenschmelzen von Tellurdioxyd mit Alkalioxyd, -hydroxyd oder -carbonat, und zwar entstanden je nach den angewandten Mengenverhältnissen Mono-, Di- und Tetratellurite. Durch Umsetzung der löslichen Alkalitellurite mit Salzen anderer Metalle konnten eine weitere Anzahl von Telluriten, z. B. die Tellurite des Mg, Cd, Ag, Ni, Co usw. erhalten werden. Die Arbeit enthält noch eingehende Angaben über die Oxydation dieser Salze.

Über luftbeständige Chromoxydulverbindungen erschien von W. Traube und W. Passarge eine Arbeit in den Ber., Bd. 46, p. 1505. Dargestellt wurden die Verbindungen der Zusammensetzung: $\text{CrCl}_2 \cdot 2\text{N}_2\text{H}_4$, $\text{CrBr}_2 \cdot 2\text{N}_2\text{H}_4$, $\text{CrJ}_2 \cdot 2\text{N}_2\text{H}_4$ und $\text{CrSO}_4(\text{N}_2\text{H}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$, also Typen, die einmal zu den Hydrazinaten und ferner zu der schwer löslichen Doppelsulfatreihe der allgemeinen Formel $\text{R}''\text{SO}_4(\text{N}_2\text{H}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ gehören. Im Gegensatz zu der grossen Veränderlichkeit und Empfindlichkeit der bisher bekannt gewordenen Chromoxydulverbindungen zeigen die Salze von Traube-Passarge dem Luft-

sauerstoff gegenüber eine auffallende Beständigkeit. Sie können tagelang dem atmosphärischen Sauerstoff ausgesetzt werden, ohne ihre Eigenschaften im geringsten zu verändern, einige von ihnen oxydieren sich selbst dann nicht, wenn sie in Wasser suspendiert längere Zeit mit Luft in Berührung bleiben. Diese bemerkenswerte Beständigkeit ist nach Ansicht der Verff. einerseits in der Schwerlöslichkeit der Verbindungen zu suchen und hängt andererseits mit den reduzierenden Eigenschaften der Hydrazinkomponente zusammen. — Aus A. Sénechals Arbeit über die violetten Chromisulfate (C. r., Bd. 156, p. 552—555) geht hervor, dass ausser den beiden gewöhnlich angenommenen 14- und 18-Hydraten noch solche mit 17, 16, und 15 Mol. H_2O zu existieren scheinen. Die Verff. ziehen diese Schlüsse aus den Dampftensionen sowie der scheinbaren Dehydratationsgeschwindigkeit. Angaben über die Lösungswärmen dieser Sulfate sowie über Umwandlungen in die komplexen grünen Modifikationen vervollständigen die Arbeit.

Oscar Olsson konnte bei seinen Versuchen über die Reduktion der Wolframsäure mittelst Zinn und Salzsäure mit Sicherheit feststellen, dass Wolfram in seinen Verbindungen auch dreiwertig auftreten kann. Von diesen dreiwertigen Verbindungen wurde eine ganze Serie von Doppelchloriden dargestellt, welche alle nach der Formel $Me_3W_2Cl_9$ zusammengesetzt sind; sie alle krystallisieren in dünnen, hexagonalen Tafeln und zeigen auch in ihren Lösungen grosse Übereinstimmung. In trockenem Zustande sind die Verbindungen ziemlich beständig, die Lösungen dagegen oxydieren sich rascher unter Ausscheidung von Wolframsäurehydrat. Eine Verbindung des vierwertigen Wolframs ist gleichfalls dargestellt worden, sie scheint nach der empirischen Formel K_2WOHCl_2 zusammengesetzt zu sein. Sie krystallisiert in gut ausgebildeten quadratischen Tafeln, ihre wässrige Lösung ist intensiv rotviolett gefärbt und weniger beständig als die der dreiwertigen Verbindungen (Ber., Bd. 46, p. 566—582).

Die Darstellung verschiedener Uranyljodate behandelt P. Artmann in der ZS. f. anorg. Chem., Bd. 79, p. 327—342

Gruppe VII.

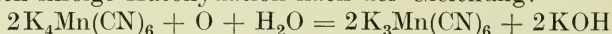
Das Verhalten von Wasserstoff gegen Palladium unterzogen H. Gutbier, H. Gebhardt und B. Ottenstein (Ber., Bd. 46, p. 1453—1457) einer neuen Untersuchung. Namentlich interessierte die Verff. die Einwirkung bei tieferen Temperaturen, da hierüber Widersprüche in der Literatur bestehen. Zur Verwendung kam ein Palladiumschwamm, der aus Ammoniumtetrachloropalladatoat $(NH_4)_2(PdCl_4)$ durch Zersetzung im sauerstofffreiem CO_2 -Strom bei möglichst niederen Temperaturen erhalten war. Die Ergebnisse der Hauptversuche zeigten — im Gegensatz zu den Befunden von de Hemptinne und Baerwald (Chem. Zentralbl., 1907, II, p. 202), aber in Übereinstimmung mit den Resultaten von Paal und Amberger (Ber., Bd. 38, p. 1394, 1905) —, dass sich mit Erniedrigung der Temperatur eine sehr erhebliche Zunahme an okkludiertem Wasserstoff einstellte. Die Beobachtung de Hemptinnes, dass nach vorheriger Abkühlung bei $+20^0$ eine erhebliche Zunahme der Wasserstoffabsorption eintritt, konnte nicht bestätigt werden. Im Gegenteil fand bei $+20^0$ das Minimum der Okklusion statt. Das Resultat kommt in einer sehr charakteristischen Kurve in der Arbeit zum Ausdruck.

Von K. A. Hofmann, O. Ehrhart und O. Schneider erschien eine zweite Mitteilung der interessanten Versuche über die Aktivierung von Chlorat-

lösungen (Ber., Bd. 46, p. 1657—1681, s. a. Ber., Bd. 45, p. 3329). Die neueren Versuche führten die Verff. zu der Erkenntnis, dass der Oxydationsvorgang der Chloratlösungen bei Gegenwart von OsO_4 sich innerhalb einer Additionsverbindung, $\text{Chlorat} \rightleftharpoons \text{OsO}_4 \rightleftharpoons \text{Objekt}$, abspielt, in der der Sauerstoff im Sinne der Pfeile sich verschiebt. Für eine Addition von Chlorat an OsO_4 sprechen die folgenden Gründe: 1. die Löslichkeitserhöhung von KClO_3 in der neutralen OsO_4 -Lösung; 2. die Entfaltung eines ganz bestimmten elektromotorischen Potentials, das höher liegt als das der einzelnen Komponenten; 3. lässt die Geschwindigkeit, mit der Jod aus Jodkalium abgeschieden wird, berechnen, dass die Konzentration der wirksamen Substanz proportional ist dem Produkt aus der Osmium- und aus der Chloratkonzentration. Weil die wirksame Additionsverbindung wasserlöslich ist und demgemäss ihre Oberfläche unbegrenzt ist, zeigt sie nicht die Vergiftungserscheinungen, an dem suspendierte Sauerstoffüberträger mit begrenzter Oberfläche, z. B. das ähnlich wirkende Rutheniumhydroxyd leiden. Damit nun die Verbindung Chlorat-Osmiumtetroxyd oxydierend wirkt, muss sie sich mit dem oxydierten Objekt erst verbinden, sei es durch Restaffinitäten, sei es durch Absorptionskräfte. Dies erklärt ihre schon früher als scharf auswählend bezeichnete Wirksamkeit, die der Reaktionsfähigkeit parallel geht, mit der Osmiumtetroxyd allein gegen das Objekt auftritt. Die bereits nachgewiesene Tatsache, dass in neutraler, bicarbonat-alkalischer oder schwach saurer Lösung das Chlorat zum Chlorid reduziert wird, ohne dass Chlorit oder Hypochlorit als Zwischenstufen auftreten, erklärt sich einfach aus der Zusammensetzung des im System $\text{Chlorat} \rightleftharpoons \text{OsO}_4 \rightleftharpoons \text{Objekt}$ entstehenden niederen Oxydes. Dieses hat nach dem Befunde der Verff. die Analysenformel Os_2O_5 bzw. OsO_2 , OsO_3 und verbraucht somit bei der Regenerierung zu 2OsO_4 restlos den ganzen Sauerstoff aus einem Chloratmolekül. Die Arbeit enthält weiter eine grosse Anzahl neuer Beispiele für die oxydierende Wirkung sowohl auf anorganische als auch auf organische Materie. Die Versuche können im einzelnen nicht besprochen werden, hervorgehoben seien jedoch die Oxydationswirkungen auf Kohle. Die Verff. konnten zeigen, dass Kohle auf Chloratlösungen einwirkt und dass dies in sehr verstärktem Masse geschieht, wenn das Osmium zugegen ist. Diese Beobachtungen sollen in elektrochemischer Richtung weiter verfolgt werden. — A. C. Vourناسos beschrieb in seiner Abhandlung „Reduktion einiger flüchtiger Halogenverbindungen durch Kaliumpulver“ zunächst eine praktische Darstellung fein verteilter Alkalimetalle. Die feine Verteilung bewirkte er in schon früher bekannter Weise durch Schütteln des geschmolzenen Metalls in wasserfreiem, neutralem, heissem Toluol. Die Reduktion wurde im besonderen studiert an den Halogeniden des Phosphors, Arsens, Antimons, Wismuts, Bors, Kohlenstoffs, Siliciums, Zinns und Titans. Als Reaktionsprodukte traten im allgemeinen Alkalihalogenide und die freien Elemente bzw. deren Alkalilegiierungen auf. Die Halogenverbindungen des Kohlenstoffs und Siliciums machen eine Ausnahme, indem beim Siedepunkt des Toluols Reduktion nicht stattfindet (ZS. f. anorg. Chem., Bd. 81, p. 364—368).

Isilio Guareschis Untersuchungen über die Bromide erstrecken sich auf das Verhalten der Bromide von der allgemeinen Formel MeBr und MeBr_2 . Die Arbeiten, zu denen möglichst reine Materialien Verwendung fanden, enthalten Angaben über den Schmelzpunkt, Krystallwassergehalt, über das Verhalten beim Erhitzen oberhalb des F.P. und über die Einwirkung von Jod (Atti R. Accad. delle Scienze di Torino. Bd. 48, p. 735—749 u. p. 929 bis 947).

In Julius Meyers Abhandlung „Zur Kenntniss des dreiwertigen Mangans (ZS. f. anorg. Chem., Bd. 81, p. 385—405) findet sich zunächst eine praktische Darstellung des als Ausgangsmaterial für die Darstellung anderer Salze des dreiwertigen Mangans wichtigen Kaliummanganicyanids angegeben. Eine konzentrierte Lösung von Kaliumcyanid wird mit fein vertheiltem Manganocarbonat versetzt, wobei sich unter Erwärmen und Blaufärbung des Salzbreies das Trihydrat des Kaliummanganocyanids $K_4Mn(CN)_6 \cdot 3H_2O$ bildet. Saugt man jetzt Luft unter Erwärmung durch die Masse, so bildet sich infolge Autoxydation nach der Gleichung:



das rötlich gefärbte Kaliummanganicyanid. Durch Umkrystallisieren aus heisser 10prozentiger Kaliumcyanidlösung erhält man das Salz bei langsamer Krystallisation in zentimeterlangen, rotbraunen Nadeln. Die Krystallisation muss aus KCN-Lösung durchgeführt werden, da das Kaliummanganicyanid in Gegenwart von viel Wasser nach der Gleichung



hydrolysiert wird. Auf dieser Hydrolyse baut übrigens der Verf. ein Verfahren auf, das Cyanid zu analysieren. Beim Ansäuern der wässrigen Kaliummanganicyanidlösungen, die in konzentriertem Zustande rote, in verdünntem gelbe Farbe besitzen, bildet sich die freie, bisher noch nicht isolierte Manganicyanwasserstoffsäure. Die Anwendung des Kaliummanganicyanids als Ausgangsprodukt für die Darstellung des dreiwertigen Mangans beruht auf seiner bereits erwähnten leichten Hydrolysierbarkeit. Das hierbei in schwarzbraunen Flocken entstehende Manganihydroxyd löst sich in konzentrierten Säuren leicht auf. So z. B. in konzentrierter kalter Salzsäure unter Bildung einer dunkelgrünen Lösung, die in dünnen Schichten dunkelrote Farbe besitzt. In der Hitze entwickelt diese Lösung Chlor. Konzentrierte Schwefelsäure und konzentrierte frisch bereitete Phosphorsäure lösen das Manganihydroxyd ebenfalls auf, und zwar können solche Lösungen ohne Entfärbung gekocht werden. Mit Flusssäure erhält man ein recht stabiles Fluorid, das isolierbare Doppelfluoride bildet. Eisessig löst Manganihydroxyd nicht, Oxalsäure reduziert es quantitativ. Beim Erhitzen verliert $Mn(OH)_3$ allmählich Wasser und geht in ein kakaofarbenes bis gelbes Oxyd über, das sich in konzentrierten Säuren allerdings unter Abspaltung von Sauerstoff löst.

Gruppe VIII.

Reichhaltig sind diesmal die Arbeiten aus der Gruppe der Platinmetalle. Otto Ruffs Abhandlung „Über die Fluoride der Edelmetalle“ (Ber., Bd. 46, p. 920—929) stellt sich die Aufgabe, einmal Wege ausfindig zu machen, welche die Darstellung von Edelmetallfluoriden ohne Verwendung elementaren Fluors gestatten und ferner die noch unbekannten Fluoride des Osmiums, Rutheniums, Iridiums, Rhodiums, Palladiums und Goldes aufzusuchen. Eine Darstellung von Fluor auf chemischem Wege wäre nämlich möglich, wenn es gelänge, die Fluoride der Edelmetalle ohne Verwendung von elementarem Fluor zu gewinnen. Die Versuche der Verff., Gold und Platinchlorid durch Umsetzung mit wasserfreier Flusssäure oder geschmolzenem Kaliumbifluorid in Fluoride zu verwandeln, waren ohne Erfolg. Es zeigte sich weiter, dass das „kieselflusspatsaure Platinoxid“ von Berzelius seinen Namen zu Unrecht führt; denn selbst sehr stark kieselflusssaure Lösungen von Platindioxyd erwiesen sich als weitgehend hydrolysiert und hinterliessen,

selbst beim vorsichtigen Eindunsten, Platindioxydhydrat, das nur geringe Mengen Platinsilicofluorid enthielt. Bei Zugabe einer Kaliumfluoridlösung zu einer solchen von Platintetrachlorid wurde ein Niederschlag erhalten, der der Analyse zufolge das Kaliumsalz einer Pentachlorhydroplatinsäure war. Beim Studium der Einwirkung von elementarem Fluor auf die Metalle Osmium, Ruthenium, Iridium, Rhodium und Palladium zeigte sich, dass Fluor bereits bei ca. 300° unter Erglühen das Osmium angreift, wobei vielleicht ein Osmiumheptafluorid entsteht. Dies reagiert bereits wenig über Zimmertemperatur mit Glas in der heftigsten Weise. Ähnliche Resultate wurden beim Ruthenium erhalten. Eines der gegen elementares Fluor beständigsten Platinmetalle ist das Rhodium; es wird selbst bei Rotglut nur wenig angegriffen. Auch beim Palladium tritt eine langsame Reaktion erst bei Rotglut ein, ähnlich liegen die Verhältnisse beim Iridium. In Gemeinschaft mit Fr. W. Tschirch veröffentlichte Ruff eine Fortsetzung der eben besprochenen Arbeit, die sich nach den mitgeteilten Vorversuchen nun mit den Fluoriden des Osmiums beschäftigte (Ber., Bd. 46, p. 929—949). Die Verf. konnten die Bildung von drei Fluoriden nachweisen. Das Osmiumoktafluorid entsteht bei Verwendung eines entsprechend reaktionsfähigen Osmiumpräparates bei 250° als Hauptprodukt, daneben bildet sich auch das Hexafluorid. Das Osmiumtetrafluorid behält man neben unverändertem Osmium im Rückstand immer dann, wenn die Fluorierung eine unvollständige bleibt, sei es, dass das Metall weniger reaktionsfähig gewählt wird, sei es, dass die Temperatur eine niedrigere ist. Neben einer möglichst genauen Charakterisierung der Fluoride enthält die Arbeit auch analytische Angaben zur Bestimmung von Osmium neben Fluor sowie ein oxydimetrisches Verfahren zur Bestimmung der Wertigkeit des Osmiums in seinen Fluoriden.

Lothar Wöhlers und S. Streichers Arbeiten über die wasserfreien Chloride von vier Valenzstufen des Iridiums (Ber., Bd. 46, p. 1577—1586) bildet als Studie über die Gleichgewichtsbedingungen der einzelnen Valenzstufen eine Fortsetzung der von Wöhler (ZS. f. Elekt., Bd. 11—15, p. 1905 bis 1909) an den Oxyden der Platinmetalle und des Kupfers begonnenen und bereits von Wöhler und Martin (Ber., Bd. 42, p. 3958, 1909) an den Chloriden des Platins erweiterten Arbeiten. Die Untersuchung ergab kurz folgendes: Die Darstellung von wasserfreiem Iridiumtetrachlorid gelingt nur sehr langsam unterhalb 100° aus Trichlorid und Chlor unter hohen Drucken. Andererseits verliert der Komplex H_2IrCl_6 die Salzsäure erst oberhalb 100° , wo bereits Chlor mit mehr als 1 Atm. Druck abgespalten wird. Aus den statischen Messungen, welche ergaben, dass der Existenzbereich des Trichlorids im Chlor von 1 Atm. zwischen 763° und $< 100^{\circ}$ liegt, ergab sich eine einfache Methode zur Darstellung des Trichlorids in der einfachen Chlorierung des Metalls bei ca. 600° . Durch Dissoziation von Trichlorid wie durch Chlorierung von Metall wurden die Chloride zweier neuer Wertigkeitsstufen gefunden, das Dichlorid und Monochlorid, IrCl_2 und IrCl . Das bei 770° im Chlorstrom erhaltene Dichlorid ist deutlich krystallinisch, von brauner Farbe und wird durch Säuren und Basen nicht angegriffen. Bei 780° zerfällt es bereits in das Monochlorid, welche kupferrote Krystalle bildet und ebenfalls unlöslich in Säuren, auch in konzentrierter Schwefelsäure und in Basen ist. Eine zweite Arbeit derselben Autoren (Ber., Bd. 46, p. 1591) behandelt das Beständigkeitsgebiet von vier wasserfreien Platinchloriden. Die Zersetzungs- bzw. Bildungstemperaturen im Chlorstrom (1 Atm.) wurden durch Eingrenzen

von beiden Seiten wie folgt gefunden: Für das rostbraune Platintetrachlorid, PtCl_4 , bei 370° . Bei 374° verlor das Chlorid etwas Chlor, bei 364° nahm es wieder Chlor auf. Für das schwarzgrüne Platintrichlorid, PtCl_3 , bei 435° . Bei 440° trat Chlorverlust ein, bei 430° Chloraufnahme. Für braungrünes Platindichlorid, PtCl_2 , bei 582° . Bei 560° ist die Zusammensetzung der Substanz noch unverändert, die Verflüchtigung ist aber hier bereits sehr gross. Bei 570° steigt der Gewichtsverlust auf mehr als das Doppelte und zeigt dadurch Zersetzung an. Hält man im raschen Chlorstrom die Temperatur genau konstant auf $581\text{--}583^\circ$, so beobachtet man heilgelbe Nebel und im Schiffchen hellgrüne Substanz, vielleicht Platinmonochlorid. In beiden Arbeiten wurden die Dissoziationswärmen der vier Chloride aus den Chlortensionen für $p = 1$ Atm. nach der Näherungsgleichung des Nernstschen Wärmethorems berechnet. Ferner wurde über die Verflüchtigung von Pt und Ir die Beobachtung gemacht, dass sie im Sauerstoffstrom und im Chlorstrom mit der Temperatur steigt. Bei den Oxyden und Chloriden erfolgt in Chlor bzw. Sauerstoff die Sublimation jedenfalls als exotherme Verbindung; als schwer kondensierbare starke Nebel z. B. entweicht Iridiumchlorid im Chlorstrom noch bei 980° , während der Chlordruck von festem IrCl bei 800° bereits < 1 Atm. ist. — Hingewiesen sei sodann noch auf die Beobachtung der Verff., dass das nach dem bekannten Graebeschen Verfahren aus Permanganat und Salzsäure entwickelte Chlorgas keineswegs sauerstofffrei ist. Vielmehr muss man zu solchem Zweck künstlich gefälltes Mangandioxydhydrat verwenden. Die Sauerstoffentwicklung aus KMnO_4 erklären sich die Verff. vielleicht durch Zwischenbildung des Manganpentoxyds, auf dessen intermediäre Bildung bei der Reduktion von HMnO_4 G. Just (Phys. Chem., Bd. 76, p. 601, 1911) bereits geschlossen hat.

In L. Wöhlers und M. Grünzweigs Arbeit über die Tensionsbestimmung von Chlor und Schwefeltrioxyd findet sich eine vereinfachte Anordnung der von L. und P. Wöhler und Plüddemann (Ber., Bd. 41, p. 703, 1908) beschriebenen Methode zur statischen Tensionsbestimmung bei der Dissoziation von Sulfaten, speziell für die Messung von Chlordrucken. Die in der Arbeit genau beschriebene Apparatur verwandten die Verff. mit bestem Erfolg zur Bestimmung der Chlortensionen bei den Iridiumchloriden und ferner bei ihren Tensionsmessungen der Edelerdsulfate. L. Wöhlers und S. Streichers Arbeit über die Messung relativer Oberflächenenergie am Iridiumchlorid entstand infolge der Beobachtung der Autoren, dass dieses Chlorid bei 600° schnell und quantitativ im Chlorstrom gebildet wird, nach längerem Erhitzen auf diese oder wenig höhere Temperatur nachher eine Chlortension $= 1$ Atm. bei 763° besitzt, während ein anderer nicht gesinterter Teil desselben Chlorides bereits beim Erhitzen auf $670\text{--}760^\circ$ Chlor abgibt. Hieraus folgt, dass das primäre, dunkelolivgrüne Chlorid eine höhere Chlortension hat als das gesinterte. Ferner wurde beobachtet, dass durch Chlorierung von Metall verschiedener Oberfläche bei 600° verschiedenfarbige Modifikationen des Trichlorides zu erhalten sind, nämlich ein braunes, gelbes oder dunkelgrünes Chlorid. Die drei Chloride wurden als Oberflächenmodifikationen erkannt. Dass mit der Oberflächenveränderung Farbenwechsel eintreten kann, weiss man bereits vom Quecksilberoxyd und vom Eisenoxyd. Die relativen Oberflächen wurden durch Absorption von Farbstoff (Methylenblau) und Sedimentation (Zeitbestimmung der Sedimentation) in Äther bei Anwendung gleicher Mengen von je 1 g Subst. in der Reihenfolge übereinstimmend

gefunden. Die aus den gefundenen Tensionskurven für 1 Atm. Druck nach Nernsts Theorem berechnete Wärmetönung findet sich in einer Tabelle der Arbeit zusammengestellt. Man ersieht daraus, dass der Unterschied der Oberflächenenergie im Vergleich zum gesinterten Trichlorid 3 Cal. für 2 Molekel beträgt, doppelt soviel als der Unterschied der in der Zusammensetzung doch sehr verschiedenen Valenzstufen des Trichlorides und Monochlorides (Ber., Bd. 46, p. 1720—1725). — Schliesslich sei noch einer Beobachtung von A. Gutbier und Fr. Heinrich Erwähnung getan. Eine vollständige Überführung des Platins in PtCl_4 gelang den Verff. dadurch, dass sie Pt mit Arsen-trichlorid und Selentetrachlorid im zugeschmolzenen Rohr erhitzen (ZS. f. anorg. Chem., Bd. 81, p. 378—384).

Organische Arbeitsmethoden.

(Juni 1913 bis Juni 1914.)

Von

Dr. W. Müller.

Kohlenwasserstoffe.

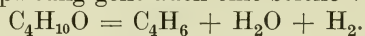
Der wirtschaftliche Wert der verschiedenen Kautschuksynthesen beruht zum grössten Teil in der billigen synthetischen Gewinnung von Isopren und seinen Homologen. Die Mehrzahl der im Berichtsjahr erteilten Patente stehen in Beziehungen zu den im vorjährigen Berichte besprochenen. Was die Darstellung von Isopren und seinen Homologen aus den Terpenen betrifft, so leitet man nach A. Heinemann (D.R.P. 270485) Terpentinöl oder rohen Terpentin mit Wasserdampf oder überhitztem Wasserdampf gemischt über stark erhitzte Oberflächen. Nach Court Gross (D.R.P. 266403) ist Kupferoxyd ein geeigneter Katalysator zur Spaltung der Terpentinöldämpfe. J. Ostromisslensky und die Gesellschaft „Bogatyr“ haben gefunden, dass die Spaltung des Dipentens und seiner Homologen günstig beeinflusst wird, wenn das Dipenten mit Benzol, Toluol, Naphthalin gemischt auf hohe Temperaturen erhitzt wird (D.R.P. 266402). Aber nicht nur Terpenkohlenwasserstoffe, sondern auch diejenigen Kohlenwasserstoffe, welche als di- und eventuell höher molekulare Produkte bei der Polymerisation von Isopren und dessen Homologen stets neben Kautschuk entstehen, können nach Staudinger (D.R.P. 264923) mit Vorteil zur Spaltung benutzt werden. Butadien und Butadienhomologe erhält man nach dem D.R.P. 265172 von Engler und Staudinger durch Erhitzen der Dämpfe von Rohpetroleum, von Petroleumdestillaten und Petroleumrückständen in verdünntem Zustande auf höhere Temperatur. Isopren gewinnt man auch, wenn man die Mono- und Dichlorhydrate von Terpenen der Einwirkung von erhitzten, halogenwasserstoffabspaltenden Substanzen bei einer Temperatur oberhalb 500° aussetzt (Gerlach und Kötschau, D.R.P. 268722). Erythren und andere ungesättigte Verbindungen entstehen durch Zersetzung von Ölen, Fetten und Wachsen, welche sich von den Säuren der Ölsäurereihe ableiten (Gerlach und Kötschau, D.R.P. 267079, 267080).

Die Zersetzung von Cyclopentan und seinen Homologen und Derivaten am heissen Kontaktkörper führt nach dem D.R.P. 262553 der Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. zum Erythren. Nach einem Patente (No. 262884) der gleichen Firma erhält man aus Cyclohexanol und seinen Homologen durch Zersetzung in einem Reaktionsraum, der aus edlem Material wie Platin, Quarz oder dergleichen besteht, ebenfalls Erythren.

Kohlenwasserstoffe mit zwei konjugierten Doppelbindungen, wie Isopren, Erythren usw., entstehen nach dem D.R.P. 261642 der Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. aus den 1,3-Glykolen durch Wasserabspaltung mittelst Schwefelsäure, Phosphorsäure, Aluminiumchlorid, aromatischen und aliphatischen Sulfosäuren.

Für die Wasserabspaltung aus Crotonylenalkohol eignet sich Kaliumbisulfat, Toluidinbisulfat, wasserfreie Oxalsäure, Tonerde usw. (D.R.P. 263016). Aus den Methylbutenolestern und deren Homologen erhält man Isopren durch Behandlung in Dampfform mit Mitteln, welche katalytisch

Säure abspalten, vor allem Tonerde, Bariumchlorid usw. (D.R.P. 268 100 und 268 101 der Badischen Anilin- und Sodafabrik). Aus primärem oder sekundärem Butylalkohol gewinnt man Erythren nach dem D.R.P. 264 008 der gleichen Firma durch Mittel wie Tonerde, Kieselgur bei höherer Temperatur. Neben der Wasserabspaltung geht auch eine solche von Wasserstoff einher.



Von Interesse ist auch die Beobachtung (D.R.P. 263 017 der Badischen Anilin- und Sodafabrik), dass Normalpentene durch Leiten über auf 450° erhitztes Aluminiumoxyd sich in isomere Olefine, besonders Trimethyläthylen, umwandeln lassen. Monochlorbutylenglykoläther sind gleichfalls Ausgangsmaterial für Erythren und seine Homologe (D.R.P. 263 066 der Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co.). die Abspaltung von Halogenwasserstoff und Wasser wird bewirkt, wenn der Dampf des Äthers bei einem Druck von 30 bis 40 mm durch ein mit Bariumchlorid beschicktes Rohr bei einer Temperatur von 350° geleitet wird.

Bei den Terpenhalogenhydraten eignen sich nach den D.R. P. 272 562 und 272 572 für die Herausnahme von Halogenwasserstoff Kieselgur, Tierkohle und ähnliche Substanzen unter Zusatz von Aminen, Phenolaten und Salzen organischer Säuren als salzsäurebindendes Mittel. Diolefine werden aus den Dihalogenparaffinen und Monohalogenalkylenen erhalten, wenn man diese dampfförmig unter vermindertem Druck auf feste halogenwasserstoffbindende Substanzen, wie Ätzkalk, Calciumhydroxyd, Calciumcarbonat usw., einwirken lässt (D.R.P. 264 008 der Badischen Anilin- und Sodafabrik).

Hexamethylbenzol stellten Reckleben und Scheiber (Ber., Bd. 46, p. 2363) dar durch Leiten der Dämpfe eines Aceton-Methylalkohol-Gemisches durch ein mit Aluminiumoxyd beschicktes Rohr bei 400°.

Thiophen erhielten Steinkopf und Kirchhoff (Lieb. Ann., Bd. 403, p. 1) durch Leiten von Acetylen über Pyrit bei 260° (Abbildung der Apparatur). Die Überführung homologer Butadiene in homologe Thiophene gelang nach der gleichen Methode erst bei Erhitzung des Pyrits auf Rotglut; die Ausbeuten sind aber in diesem Falle so gering, dass die Reaktion nur theoretischen Wert besitzt.

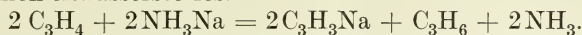
Die von Tschitschibabin entdeckte Darstellungsmethode von Aldehydacetalen, welche in der Einwirkung von magnesiumorganischen Verbindungen auf Orthoameisensäureester besteht, kann nach Tschitschibabin und Jelgasin (Ber., Bd. 47, p. 48) auch zur Gewinnung von Kohlenwasserstoffen und Äthern dienen. Die Bildung der drei Produkte Aldehydacetal, Äther und Kohlenwasserstoff hängt von den Reaktionsbedingungen ab, insbesondere der Umsetzungstemperatur.

Triphenylmethan wird erhalten, wenn man Phenylmagnesiumbromid (aus 16 g Brombenzol und 3 g Magnesiumspäne) mit 9 g Benzaldehydacetal versetzt und den Äther auf dem Wasserbad schnell abdestilliert. Die dabei stattfindende starke Selbsterwärmung ist so gross, dass sich zum grössten Teil Triphenylmethan bildet.

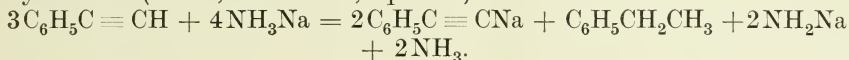
Die synthetische Darstellung des Pyrens ist Freund und Fleischer (Lieb. Ann., Bd. 402, p. 78) gelungen durch Einwirkung von Malonsäurediäthylester auf 1, 8, 4, 5-Naphthalintetracarbonsäure und Reduktion des Diketodioxykörper mit Zinkstaub. Diese Darstellungsweise ist ein Analogon der von Errera beobachteten Bildung des Perinaphthindandions aus Naphthalinsäureanhydrid und Malonsäurediäthylester.

5 g Säure werden durch fünfstündiges Erhitzen auf 130 bis 140° in das Anhydrid übergeführt und dieses dann mit 16 g Malonsäurediäthylester und 8 g Chlorzink im Ölbad drei Stunden auf 130° erhitzt.

Natriumammonium reagiert nach Lebeau und Picou (C. r., Bd. 157, p. 137) mit den Acetylenkohlenwasserstoffen der Fettreihe unter Bildung der entsprechenden Äthylenkohlenwasserstoffe neben dem Natriumderivat des Acetylenkohlenwasserstoffes.



Bei Phenylacetylen und Styrol geht die Reduktion weiter bis zum Äthylbenzol (C. r., Bd. 157, p. 223)



Für die Darstellung des Acetylenkupfers gibt Rupe (Journ. f. prakt. Ch., Bd. 88, p. 80) folgende Vorschrift:

100 g Kupfersulfat und 50 g Kochsalz werden in 300 g Wasser aufgelöst; in die filtrierte, noch etwas warme Lösung leitet man Schwefligsäuregas. Nach kurzer Zeit krystallisiert das weisse Cuprochlorid aus. Die breiige Masse löst man, nach tüchtigem Dekantieren mit Wasser, in 400 cm³ konzentriertem wässerigen Ammoniak, lässt zwölf Stunden im verschlossenen Gefäß stehen und leitet Acetylen ein, bis keine Kupferverbindung mehr ausfällt.

Nach Suggli (Lieb. Ann., Bd. 399, p. 174) gewinnt man durch Einwirkung von Succinylchlorid auf 0,0'-Diamidotolan in sehr verdünnter Lösung Cyclosuccinyldiamidotolan, den ersten mit Sicherheit nachgewiesenen zyklischen Acetylenkörper. Die Methode hat sich als allgemein anwendbar erwiesen auch bei höheren Gliedern, so dass wir damit eine allgemeine Bildungsreaktion für Ringe mit dreifacher Bindung haben.

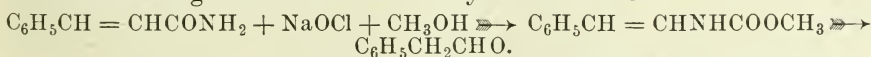
Alkohole.

Chromsäureester von tertiären Alkoholen erhielt Wienhaus (Ber., Bd. 47, p. 322) durch Behandlung der in Tetrachlorkohlenstoff gelösten Alkohole mit überschüssigem, trockenem Chromtrioxyd. Diese Chromate sind gut kristallisierende Verbindungen, die sich zur Abscheidung der tertiären Alkohole aus Gemischen gut eignen sollen.

Aldehyde und Ketone.

Die Darstellung aromatischer Aldehyde nach dem Gattermannschen Verfahren durch Einwirkung von Kohlenoxyd und Salzsäure auf den aromatischen Kohlenwasserstoff bei Gegenwart von Aluminiumchlorid oder Kupferchlorür gelingt nicht in allen Fällen. C. F. Böhringer und Söhne (D.R.P. Anm. B. 73 443) beobachteten, dass man beim Arbeiten unter Druck (40 bis 80 Atmosphären) besonders auch in den Fällen, wo das Gattermannsche Verfahren versagt, gute Ausbeuten erhält.

R. A. Weermann (Lieb. Ann., Bd. 401, p. 1) fand in der Einwirkung von Natriumhypochlorit auf die Amide ungesättigter Säuren eine neue Methode, um besonders α , β -ungesättigte Säuren zu den um ein Kohlenstoff weniger enthaltenden Aldehyden abzubauen.



14,7 g ($1/10$ Mol.) Zimtsäureamid werden in 120 cm³ Methylalkohol gelöst, mit 130 cm³ Natriumhypochloritlösung versetzt und dann auf dem Wasserbade erwärmt. Von dem entstandenen Styrylcarbaminsäuremethylester werden 25 g in 100 cm³ Alkohol gelöst und allmählich mit 48 cm³ 6-n-Schwefelsäure versetzt. Es entwickelt sich Kohlensäure, und nachdem die Schwefelsäure hinzugefügt ist, wird der Phenylacetaldehyd mit Wasserdampf übergetrieben.

Aldehyde und Ketone werden nach dem D.R.P. 268 786 der Fabriques de produits de chimie organique de Laire erhalten durch Erhitzen von Monohalogenverbindungen mit einer wässerigen oder verdünnten alkoholischen Lösung von Hexamethylentetramin. Es ist nicht notwendig, krystallisiertes Hexamethylentetramin zu verwenden, sondern es genügt, die Lösung, welche man durch Mischen von Formaldehyd und Ammoniaklösung im Verhältnis $6\text{HCOH} : 4\text{NH}_3$ erhält.

An Stelle der von Mailhe für die katalytische Darstellung von Ketonen aus Säuren benutzten Katalysatoren, wie Zinkstaub, ZnO , CdO usw., lässt sich nach Mailhe (C. r., Bd. 157, p. 219) auch FeO und Fe_2O_3 verwenden. Die beiden Eisenoxyde werden durch Glühen von Ferrooxalat unter Luftabschluss bzw. Luftzutritt erhalten. Die Reaktionstemperatur liegt bei 430 bis 490°.

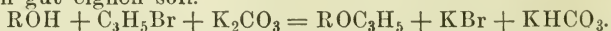
Für die Gewinnung von Alkyl- und Arylketonen ist Manganoxydul, MnO , wie es durch Erhitzen von Manganocarbonat in der Röhre erhalten wird, ein guter Katalysator. (Sabatier und Mailhe [C. r., Bd. 158, p. 830].) Die Dämpfe der Säure oder des Säuregemisches, bei hochschmelzenden Säuren mit Hilfe eines CO_2 -Stromes, leitet man bei 400 bis 450° über eine 60 cm lange Schicht von Manganoxydul. Aus n-Buttersäure erhält man Dipropylketon, aus Phenylelessigsäure Dibenzylketon, aus Benzoesäure und Essigsäure Acetophenon.

Die Überführung von Borneol oder Isoborneol gelingt nach dem D.R.P. 271 147 der Chemischen Fabrik auf Aktien (vorm. Schering) durch Erhitzen der Borneole in einem Lösungsmittel mit Metallen, welche die Eigenschaft haben, Wasserstoff abzuspalten, wie Nickel und Kobalt. Es ist von Vorteil, die Metalle sukzessive zuzugeben, weil hierdurch die Reaktion vollständiger verläuft, als wenn man die ganze Metallmenge von Anfang an verwendet. Nach dem D.R.P. 271 157 kann die Reaktionsdauer noch bedeutend abgekürzt werden, wenn man die Reaktion in Gegenwart von Alkalien oder Erdalkalien ausführt. Ein Zusatz von Alkalien oder Erdalkalien soll auch von Nutzen sein, wenn man Borneoldämpfe über fein verteiltes Metall leitet.

Phenole und Phenoläther.

Claisen beobachtete, dass Allyläther von Phenolen, Phenolaldehyden und Phenolcarbonsäuren sich beim Erhitzen sehr leicht in die isomeren Allylphenole umlagern. Bei den Phenolalkyläthern mit gesättigtem Alkyl (Methyl, Äthyl usw.) treten solche Umlagerungen nicht ein, so dass also das Allyl hinsichtlich der Leichtigkeit, mit der es vom Sauerstoff an den Kohlenstoff wandert, eine Ausnahmestellung einnimmt. Der Übertritt des Allyls erfolgt in der Regel in die Orthostellung, der nach Para findet nur in Ausnahmefällen statt (Lieb. Ann., Bd. 401, p. 21).

Für die Darstellung der Phenolalkyläther bedienten sich Claisen und Eisleb der vor Jahren von Claisen ausgearbeiteten Acylierungsmethode (Kochen des Phenols in einem passenden Lösungsmittel, am besten Aceton, mit Kaliumcarbonat und dem betreffenden Säurechlorid), welche sich auch für Alkylierungen gut eignen soll.



Was die Ausführung der Umlagerung betrifft, so finden einige beim Siedepunkt des betreffenden Allyläthers statt, die meisten aber schon unterhalb derselben. Erhitzen unter Druck sowie der Zusatz eines Katalysators ist nicht nötig. Als Optimum der Umlagerung kann im allgemeinen die Temperatur von 230° bis 250° gelten.

Zwei- und mehrwertige Phenole entstehen nach dem D.R.P. 269 544 von C. F. Böhringer und Söhne durch Erhitzen unter Druck von einfach oder mehrfach halogenierten Phenolen mit wässrigen Alkalihydroxyden oder Alkalikarbonaten bei Gegenwart von Kupfer oder Kupfersalzen als Katalysatoren.

Die richtige Trennung von m- und p-Kresol gelingt nach dem D.R.P. 267 210 von Terrisse und Dessoulavy, wenn man die Kalksalze des m- und p-Kresols mit mässig überhitztem Wasserdampf behandelt, wobei das m-Kresolcalcium zersetzt und mit dem Wasserdampf in freiem Zustande abgetrieben wird; das p-Kresolcalcium bleibt unverändert zurück.

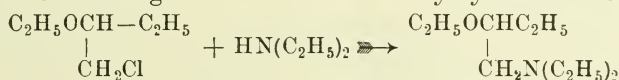
Schülke und Mayr (D.R.P. 268 780) trennen m- und p-Kresol durch längeres Behandeln des Gemisches mit annähernd der gleichen Gewichtsmenge verdünnter 80- bis 90prozentiger Schwefelsäure. Bei gewöhnlicher Temperatur wird ausschliesslich m-Kresol sulfiert; o-Kresol bleibt unangegriffen.

Diäryläther werden nach dem D.R.P. von Fr. Fritzsche & Co. erhalten durch Erhitzen von aromatischen Monohalogenkohlenwasserstoffen und trockenen Alkaliphenolaten längere Zeit unter Druck auf ca. 200°

Stickstoffhaltige Verbindungen.

Die Darstellung von Nitrosoverbindungen, wie p-Nitroso-N-phenylglycin und p-Nitroso-N-phenylglycincarbonsäure, die bisher nur teilweise zugänglich waren durch die unter dem Namen der Fischer-Heppschen Umlagerung der aromatischen Nitrosamine in p-Nitrosobasen, gelingt nach Houben (Ber., Bd. 46, p. 3984) unter Umgehung des entsprechenden Nitrosamins, indem man die Nitrosogruppe direkt mit Hilfe von Natriumnitrit und rauchender Salzsäure in den Kern der aromatischen Base einführt (D.R.P. 256 461 und 268 208).

Für die Gewinnung von Basen der Cholinreihe ist das neue Verfahren von Houben und Führer (Ber., Bd. 47, p. 75) geeignet. Als Ausgangsmaterial dienen die leicht zugänglichen Glykolchlorhydrinäther (aus den Dichloräthern durch Austausch des α -Chloratoms gegen Alkyl bzw. Aryl), welche durch Umsetzung mit Aminen in N-Alkylhydraminäther übergehen.

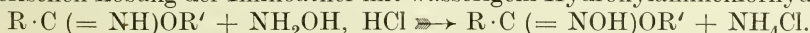


Für die Verseifung der Äthoxygruppe erwies sich starke Bromwasserstoffsäure als geeignet.

23 g Äthylglykolchlorhydrinäther werden mit 24 g Diäthylamin (2 Mol.) 24 Stunden im Einschmelzrohr auf 135° und dann noch zwei Stunden auf 160° erhitzt.

Verseifung: 30 g des N-Diäthyl-2-Äthoxybutylamin werden in 100 cm³ Bromwasserstoffsäure (d = 1,49) eingetragen und am Rückflußkühler fünf Stunden gekocht, dass das bald nach Beginn der Operation sich bildende Bromäthyl abdestilliert.

Die Hydroximsäureester der aliphatischen Reihe erhielten Houben und Schmidt (Ber., Bd. 46, p. 2450, 2451 und 3616) beim Schütteln der ätherischen Lösung der Iminoäther mit wässrigem Hydroxylaminchlorhydrat.

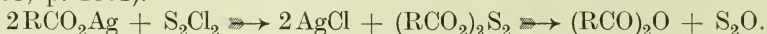


Die Umwandlung der Iminoäther in Chloryl- und Bromyliminoäther führte der Verf. aus durch Schütteln der ätherischen Lösung der Base mit eiskaltem, stark alkalischem Alkalihypochlorit bzw. -hypobromit.

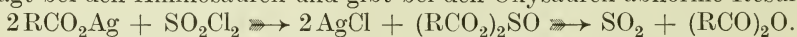
Säuren.

Persäuren werden nach dem D.R.P. 269 937 des Consortiums für elektrochemische Industrie gewonnen durch Behandlung von Aldehyden mit Sauerstoff oder sauerstoffhaltigen Gemischen bei niedriger Temperatur. Die Sauerstoffabsorption wird unterstützt durch Bestrahlung mit einer an chemisch wirksamen Strahlen reichen Lichtquelle (Quarzlampe). Eine Beschleunigung der Reaktion rufen hervor Metallverbindungen des Chroms, Kobalts, Eisens, Urans usw. (D.R.P. 272 738).

Säureanhydride. Bei der Einwirkung von Schwefelchlorür auf die Metallsalze organischer Säuren zerfallen die Acylthiosulfite unter Bildung von Anhydriden (Denham und Woodhouse, Journ. Chem. Soc. Lond., Bd. 103, p. 1861).

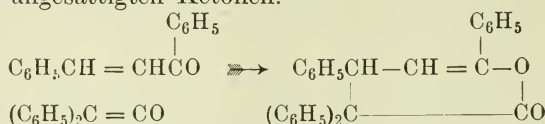


Bei den Oxy- und Aminosäuren versagt die Reaktion; als praktisches Verfahren steht es auch demjenigen der Anwendung von Thionylchlorid nach. Bei letzterem werden äquivalente Mengen Silbersalz und Thionylchlorid mit Äther oder einem anderen Lösungsmittel geschüttelt, wobei sich AgCl , SO_2 und fast reines Säureanhydrid bilden. Auch diese Reaktion versagt bei den Aminosäuren und gibt bei den Oxsäuren abnorme Resultate.

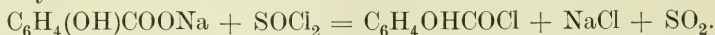


Essigsäureanhydrid wird nach dem D.R.P. 273 101 der Aktiengesellschaft für Anilinfarbenfabrikation gewonnen durch Einwirkung von Chlor auf ein Gemisch von Acetaten und Chlorverbindungen des Schwefels.

Laktone. δ -Laktone entstehen nach Staudinger und Endle (Lieb. Ann., Bd. 401, p. 263) aus Diphenylketen und Benzalacetophenon sowie ähnlichen α , β -ungesättigten Ketonen.



Säurechloride. Das bisher unbekannte Salicylsäurechlorid stellten Kopetschni und Karezag dar durch Einwirkung von Thionylchlorid auf salicylsaures Natrium.



Ähnlich wie mit Natriumsalicylat reagiert Thionylchlorid auch mit den Salzen anderer Monooxysäuren. D.R.P. 262 883.

Nach Lecher (Ber., Bd. 46, p. 2664) bewirkt Phosphorpentoxyd vielfach katalytisch die Abspaltung von Halogenwasserstoff aus Säurechloriden. Die Reaktion tritt zwischen 140 und 200° schon bei Zusatz einer geringen Menge Phosphorpentoxyd ein. Vgl. auch die Beobachtungen von Leuchs und seinen Mitarbeitern (Ber., Bd. 46, p. 2203 u. 2401).

Esterifizieren.

Die Darstellung von organischen Acetylverbindungen geschieht im allgemeinen nach der bekannten Methode durch Kochen der betreffenden Verbindung mit Essigsäureanhydrid unter Zusatz geringer Mengen Natriumacetat oder Schwefelsäure, vereinzelt sind auch Säurechloride sowie Salzsäure und Phosphorsäure benutzt worden. Dennoch trifft man aber häufig in der Literatur Fälle, wo die Vorteile von katalytischen Zusätzen gar nicht

beachtet worden sind. Es ist daher eine Arbeit über die Acetylierung organischer Verbindungen von Knoevenagel (Lieb. Ann., Bd. 402, p. 11) mit Freude zu begrüßen, da sie die Wirkungsweise der verschiedenen Katalysatoren exakt feststellt. Eine zum Teil noch häufig verbreitete Anschauung ist, dass die Wirkung der Schwefelsäure, des Natriumacetats und des Chlorzinks im wesentlichen in der wasserabspaltenden Kraft dieser Verbindungen beruhe. Knoevenagel zeigte aber, dass diese Ansicht nicht aufrecht erhalten werden kann, denn schon ganz geringe Mengen dieser Stoffe, ebenso wie andere starke Säuren und die meisten Metallsalze starker Säuren rufen gleiche Wirkung hervor; es handelt sich demnach um eine katalytische Wirkung dieser Stoffe.

Von besonderem Interesse sind auch noch die Knoevenagelschen weiteren Versuche, dass Acetylierungsreaktionen (Acetolyse) nicht auf die Hydroxylgruppen allein beschränkt sind, sondern dass auch „Aldehyde, ebenso gewisse ungesättigte und ätherartige Verbindungen wie der Äther selbst, ungesättigte Ketone, die offenen und ringförmigen Anhydride mehrwertiger Alkohole, unter ihnen auch die Polysaccharide, Dextrine, Stärke und Cellulosen“ mit Essigsäureanhydrid reagieren, und zwar ist die Acetylierung abhängig von der Wahl des Katalysators.

Um die Wirkungsweise der einzelnen Katalysatoren näher zu veranschaulichen, möchten wir einen Versuch Knoevenagels angeben. Zu 10 g Benzaldehyd (1 Mol.) und 10,6 g Essigsäureanhydrid (1 Mol. + 10%) fügt man bei Zimmertemperatur 0,1 g Kontaksubstanz hinzu. Die Temperatur soll nicht über 70° steigen. Nach 24 stündigem Stehen wird das Reaktionsprodukt mit Wasser und Sodaaflösung gewaschen.

Kontaksubstanz	Temperatursteigerung	Ausbeute (roh)
FeCl ₃	59°	16,0 g
ZnCl ₂	42°	18,5 g
SnCl ₂ · 2 H ₂ O	55°	13,0 g
PCl ₃	59°	15,0 g
H ₂ SO ₄	60°	16,0 g
HOOCCH ₂ SO ₃ H	57°	15,8 g
F ₂ SO ₄ , 7 H ₂ O	unmerklich	16 0 g
CuSO ₄ , 5 H ₂ O	langsam bis 25°	18,8 g
ZnSO ₄ , 7 H ₂ O	unmerklich	13,0 g

Über den Einfluss der Katalysatoren auf die Esterifizierung des Glycerins durch Essigsäure haben Senderens und Aboulenc (C. r., Bd. 158, p. 583) eingehende Versuche angestellt. Eine vollständige Esterifizierung erreicht man bei Anwendung von 12 Mol. Essigsäure auf 1 Mol. Glycerin in Gegenwart von 1 % Schwefelsäure.

Die Darstellung von Ester aromatischer Carbonsäuren durch Umsetzung der carbonsauren Salze mit Alkoholhalogeniden verläuft nach dem D.R.P. 268 621 der Badischen Anilin- und Sodafabrik bedeutend glatter, wenn man die Reaktion bei Gegenwart organischer Basen, wie Trialkylamine, Pyridin, Chinolin, ausführt.

Bodroux hat eine katalytische Esterifizierungsmethode in verdünnter Lösung ausgearbeitet (C. r., Bd. 156, p. 107; Bd. 157, p. 938 und 1428). Das Gemisch von Essigsäure, Alkohol und verdünnter Schwefelsäure wird unter

Zuhilfenahme eines langen Fraktionieraufsatzes in der Weise destilliert, dass in der Minute 25 Tropfen übergehen. Die anderen bekannten anorganischen Säuren wirken ähnlich wie die Schwefelsäure. Das Anwendungsgebiet der Methode ist begrenzt und auf gewisse einbasische einfache Säuren und gesättigte primäre Alkohole der aliphatischen Reihe beschränkt.

Das von E. Fischer mit so grossem Erfolge benutzte Verfahren der Darstellung von Carbomethoxyderivaten von Phenolcarbonsäuren, haben E. Fischer und Hermann O. L. Fischer (Ber., Bd. 46, p. 2659; Bd. 47, p. 768) auch auf die Oxysäuren übertragen. Das bei den Phenolcarbonsäuren angewandte Verfahren versagte hier, dagegen gelang es, die Verbindungen herzustellen durch kombinierte Wirkung von Chlorkohlensäuremethylester und tertiären Basen in wasserfreien Lösungsmitteln.

10 g racemische Mandelsäure werden in 100 cm³ trockenem Chloroform und 16 g Dimethylanilin (2 Mol.) gelöst und nach dem Abkühlen auf -15° mit 6,8 g chlorkohlensaurem Methyl (1,1 Mol.) versetzt. Die klare Mischung bleibt 10 Minuten in dem kalten Bade und dann noch 50 Minuten bei 0° stehen.

Die völlige Carbomethoxylierung der Phloroglucincarbonsäure wird nach E. Fischer (Ber., Bd. 46, p. 2400) erreicht durch Behandlung mit Chlorkohlensäuremethylester bei Gegenwart von Dimethylanilin.

Alkylieren.

Methylierungen in der aliphatischen Reihe mittelst Dimethylsulfat beschreiben Grandmougin, Havas und Guyot (Chem.-Ztg., Bd. 37, p. 812).

11,5 g Natrium ($\frac{1}{2}$ Mol.) werden in 50 bis 60 ccm Methylalkohol gelöst, 65 g ($1\frac{1}{2}$ Mol.) Acetessigester zugefügt und unter Rühren mit 66 g Dimethylsulfat tropfenweise versetzt. Die Temperatur soll 60 bis 70° betragen. Das Ende der Reaktion erkennt man daran, dass eine mit Wasser verdünnte Probe nicht mehr alkalisch reagiert.

Nach dem D.R.P. 261 588 von J. D. Riedel erhält man die Methyläther von Alkoholen, indem man die Alkohole mit oder ohne indifferente Lösungsmittel mit Methylierungsmitteln wie Dimethylsulfat, Jodmethyl bei Gegenwart wässriger Alkalien behandelt.

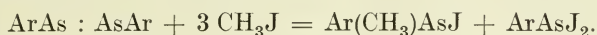
Eine neue Methylierungsmethode beruht auf der Darstellung der Oxy-methylenverbindungen und Reduktion der Oxy-methylen-Gruppe nach Skita zur Methylgruppe. Kötze und Schaeffer (Journ. f. prakt. Ch., Bd. 88, p. 604) vgl. auch das D.R.P. 266 405 von J. D. Riedel.

Für die Alkylierung von zyklischen Ketonen hat sich eine von Kötze und seinen Schülern (Journ. f. prakt. Chem., Bd. 88, p. 257) ausgearbeitete Methode als brauchbar erwiesen. Die β -Ketonoxalsäureester der fett- und hydroaromatischen Reihe lassen sich direkt alkylieren und dann durch „Ketonspaltung“ in alkylsubstituierte Ketone überführen (vgl. D.R.P. 266 520 von K. Blendermann).

Die Methylierung von Metallen gelingt nach Hilpert und Ditmar (Ber., Bd. 46, p. 3738) durch Einwirkung von Aluminiumcarbid auf die gelösten Metallsalze.

50 g krystallisiertes Wismutchlorid wurden in 150 g 20 prozentiger Salzsäure gelöst und im Kohlensäurestrom mit 60 g Aluminiumcarbid (in Portionen von 5 g) versetzt. Die Reaktionsdauer beträgt drei Stunden. Das entstandene Wismutrimethyl wurde aus der Lösung durch Äther extrahiert und im Kohlensäurestrom rektifiziert.

Bei der Einwirkung von Jodmethyl auf Arsenoverbindungen entstehen nach Bertheim (Ber., Bd. 47, p. 271) nebeneinander ein quartäres Arseniumjodid und ein primäres Arylarsindijodid.



Diese methylierende Spaltung ist besonders von präparativer Bedeutung, denn sie erübrigt die Darstellung der tertiären Aryldimethylarsine, die das Ausgangsmaterial für die Aryltrimethylarsoniumverbindungen abgeben.

Während die direkte Alkylierung des Guanins in alkalischer Lösung mit Hilfe von Alkyljodiden sehr ungünstig verläuft, werden nach Traube und Dudley (Ber., Bd. 46, p. 3839) bei der Verwendung von Chlormethyl an Stelle des Jodids gute Resultate erhalten.

Die Benzoylierung von Benzimidazolen geht nicht, wie man eine Zeitlang glaubte, unter Ringsprengung vor sich; nach den Versuchen von Wolff (Lieb. Ann., Bd. 399, p. 297) lassen sich die sekundären Basen entgegen der bisherigen Annahme in die Monobenzoylderivate überführen. Die Ausbeuten hängen aber in ganz besonderem Masse von den Versuchsbedingungen ab. Neben der Benzoylierung findet noch eine zweite Reaktion statt, die bisher übersehen wurde: die Benzoylverbindungen werden ebenso wie die tertiären Benzimidazole in Additionsprodukte von 1 Mol. Base und 1 Mol. Benzoesäure übergeführt. Die letzteren Verbindungen sind die Zwischenglieder für die von Bamberger und Berlé beobachtete Aufspaltung, denn unter dem Einfluss von Natronlauge gehen sie in die benzoylierten Phenylendiamine über.

Zur Benzoylierung werden die Benzimidazole in zehnpromzentiger Natronlauge (4 oder 6 Mol.) gelöst oder aufgeschlemmt und mit 2 oder 4 Mol. Benzoylchlorid tüchtig geschüttelt.

Für die Benzoylierung von Imidazolderivaten empfiehlt Gerngross (Ber., Bd. 46, p. 1908) ein Verfahren, das darin besteht, dass man 2 Mol. des Imidazolderivates in ätherischer oder benzolischer Suspension oder Lösung mit einem Mol. Benzoylchlorid schüttelt. Dabei wird die bei der Benzoylierung frei werdende Salzsäure von der überschüssigen Imidazolbase aufgenommen und in ein unlösliches Chlorhydrat übergeführt. Der Überschuss an Imidazolbase kann in manchen Fällen auch durch Pyridin ersetzt werden.

Methoxylbestimmungen. Von Herrig ist vor Jahren empfohlen worden, bei Methoxylbestimmungen, bei welchen zu kleine Methoxylzahlen erhalten werden, Essigsäureanhydrid zuzusetzen. R. J. Manning und Nierenstein (Ber., Bd. 46, p. 3983) halten dies für unzulässig, weil Essigsäureanhydrid allein mit Jodwasserstoff gekocht, wägbare Mengen Jodsilber liefert. Dieser Angabe widerspricht G. Goldschmiedt (Ber., Bd. 47, p. 389) auf Grund eingehender Versuche und ratet auf den bewährten Zusatz von Essigsäureanhydrid und Phenol, die bei vielen Substanzen allein brauchbare Resultate liefern, nicht zu verzichten, sondern sie vielmehr mit vollem Vertrauen auf ihre Zuverlässigkeit zu benutzen.

Einen Nachteil der Zeiselschen Methoxylbestimmung, die gewichtsanalytische Bestimmung des ausgeschiedenen Jodsilbers vermeidet Klemenc (W. Monatshefte, Bd. 34, p. 901), indem er das nach der Zeiselschen Methode abgespaltene Jodäthyl bei hoher Temperatur zersetzt und das Jod dann mit Thiosulfat titriert. Die Vorteile der neuen Methode sollen sein, dass nicht

nur die Silbernitratlösung ausgeschaltet wird, sondern dass auch die Bestimmung in der Hälfte der bisherigen Zeit ausgeführt werden kann.

Bei schwefelhaltigen Verbindungen hat die Zeiselsche Ausführung der Methoxylbestimmung keine guten Resultate gegeben. Kirpal und Buhn (Ber., Bd. 47, p. 1084) schlagen vor, das entstandene Jodmethyl durch Pyridin zu absorbieren und das Pyridinjodmethylat dann mit Silberlösung unter Anwendung von Natriumchromat als Indikator zu titrieren.

Oxydieren.

Eine neue Oxydationsmethode mittelst gasförmigen Sauerstoffs in Gegenwart von metallischem Osmium ist von Willstätter und Sonnenfeld (Ber., Bd. 46, p. 2952) ausgearbeitet worden. Das Verfahren ist ein Analogon der Hydrierung ungesättigter Verbindungen mit Wasserstoff in Gegenwart von Platinmetallen. Der Katalysator lässt sich aber bei der Oxydation nicht durch andere Platinmetalle ersetzen. Tellur allein übt eine ähnliche, wenn auch viel geringere Wirkung wie das Osmium aus. Was den Wirkungsbereich der Oxydationsmethode betrifft, so werden in erster Linie die ungesättigten Bindungen angegriffen; es absorbieren z. B. Tetrahydrobenzol, Menthen, Limonen, Ölsäure und ihre Ester sehr rasch Sauerstoff. Aldehyde erfahren keine Beschleunigung ihrer Autoxydation. Danach scheint also das Willstättersche Verfahren einen ähnlichen Wirkungsbereich zu haben wie die in unserem vorjährigen Berichte besprochene Methode von K. A. Hofmann, der Aktivierung von Chloratlösungen durch spurenweisen Zusatz von Osmiumtetroxyd.

Was die Ausführungsform der Oxydation betrifft, so werden z. B. 10 g Cyclohexen in der gleichen Menge Aceton gelöst und bei Gegenwart von 0,5 g Osmium in dem für die Hydrierung mit Platin und Wasserstoff angegebenen Schüttelkolben von Willstätter und Hat mit Sauerstoff geschüttelt. Für Versuche in der Wärme benutzten die Verf. Schüttelkolben mit eingezogenem Boden und setzten in diese Glühlämpchen ein, durch deren Kerzenstärke und Voltzahl sich die Temperatur regulieren lässt.

Durch Behandlung mit Stickstoffdioxyd gelingt es, Anthracen in Anthrachinon überzuführen (D.R.P. 268 049 der Badischen Anilin- und Sodafabrik). Man verfährt entweder so, dass man die Einwirkung von vornherein in der Wärme erfolgen lässt oder dass man das Stickstoffdioxyd zunächst bei gewöhnlicher Temperatur mit dem gelösten bzw. suspendierten Anthracen zusammenbringt und dann erwärmt. Die Oxydation des Anthracens unter Bildung von Anthrachinon wird nach dem D.R.P. 273 318 und 273 319 der Farbwerke vorm. Meister Lucius und Brüning durch Erhitzen von Anthracen mit den wässerigen Lösungen von Eisenchlorat oder Alkalichlorat bewirkt. Die Chlorate von anderen Metallen, die gleich dem Eisen zwei- und dreiwertig sind, üben den gleichen Einfluss aus.

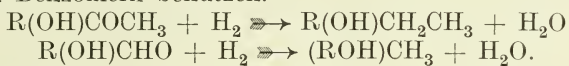
Zyklische Ammoniumbasen oxydierten O. Fischer und Neundlinger (Ber., Bd. 46, p. 2544) auf elektrolytischem Wege. (N-Methylpyridiniumsulfat zu N-Methyl- α -pyridon.) Als Elektroden dienten Eisenbleche und als Katalysator Ferricyansalze; als Katalyth Natronlauge (d 1,15) und als Analyth stärkere Natronlauge (d 1,17).

Für die Oxydation der Pyrogallussäure mittelst Natriumnitrit und Essigsäure zu Purpurgallin nach der Methode von Nietzki und Steinmann fand Gräbe (Ber., Bd. 47, p. 337), dass die Ausbeuten sich erheblich steigern lassen, wenn man an Stelle von Essigsäure Ameisensäure anwendet.

Karer (Ber., Bd. 47, p. 96) machte die Beobachtung, dass die p-Jodphenylarsinsäure durch Behandeln mit Chlor in Eisessiglösung zu der p-Jodophenylarsinsäure oxydiert werden kann.

Reduzieren.

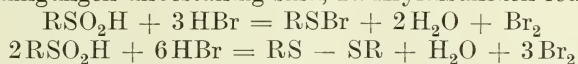
Die in unserem letzten Jahresberichte besprochene Clemmensen'sche Reduktion von aliphatischen Aldehyden sowie aliphatischen und aliphatisch-aromatischen Ketonen mittelst amalgamierten Zinks und Salzsäure zu den entsprechenden Kohlenwasserstoffen hat Clemmensen nun auch auf aliphatisch-aromatische Oxyketone und aromatische Aldehyde übertragen (Ber., Bd. 47, p. 51 und 631). Die dabei entstehenden Phenole der verschiedensten Art werden dadurch zu bequem und gleichzeitig auch in reinem Zustande darstellbaren Verbindungen. Da die synthetische Gewinnung von aromatischen Oxyketonen durch die bekannte Methode von Nencki und die der Oxyaldehyde nach den Verfahren von Gattermann und Dimroth mit Leichtigkeit sich in den meisten Fällen ausführen lässt, so kann man das Clemmensen'sche Reduktionsverfahren auch zur Einführung von Alkylgruppen in den Benzolkern benutzen.



p-Äthylphenol aus p-Oxyacetophenon. 100 g amalgamiertes Zink (aus voluminösem, granuliertem Metall durch Behandeln mit einer fünfprozentigen Sublimatlösung) und 25 g p-Oxyacetophenon werden in einen Kolben gebracht, 500 cm³ verdünnter Salzsäure hinzugefügt und das Ganze am Rückflußkühler so weit erwärmt, daß sich eine lebhaft entwickelte Entwicklung von Wasserstoff bemerkbar macht. Unter häufigem Nachfließenlassen kleiner Mengen unverdünnter Salzsäure wird noch eine Stunde gekocht und das Phenol mit Wasserdampf übergetrieben.

Die chemischen Fabriken vorm. Weiler-ter Meer reduzieren aromatische Nitrokörper derart, dass sie die mit Wasserstoff oder Wassergas gemischten vergasbaren Nitrokörper über fein verteiltes Eisenoxydul oder Eisenoxydoxydul leiten (D.R.P. 273 322).

Sulfinsäuren werden nach Fries und Schürmann (Ber., Bd. 47, p. 1195) durch Bromwasserstoff zu Aryschwefelbromiden oder, wenn diese unter den gegebenen Bedingungen unbeständig sind, zu Arydisulfiden reduziert.



Diese Reaktion wird besonders dann praktische Anwendung finden, wenn es nötig ist Sulfinsäuren zu reduzieren, die noch Gruppen im Molekül enthalten, die mit den bisher zur Reduktion der Sulfinsäuren gebrauchten Mitteln gleichfalls reagieren, jedoch nicht mit dem Bromwasserstoff.

Aromatische Amine werden aus den entsprechenden Nitroverbindungen nach dem D.R.P. 263 396 der Badischen Anilin- und Sodafabrik erhalten durch Leiten der Nitroverbindungen in Dampfform mit Wasserstoff oder Wasserstoffgemischen über Katalysatoren bei 200 bis 250°. Als Katalysatoren dienen besonders Silber und Gold für sich oder in Mischung mit anderen Metallen, mit oder ohne Anwendung von Kontaktkörpern.

Die Reduktion von Blausäure zu Methylamin gelingt glatt nach dem D.R.P. 864 528 von J. D. Riedel, wenn man die Reduktion in saurer Lösung bei Gegenwart von kolloidalen Metallen der Platingruppe durch molekularen

Wasserstoff bewirkt. Noch bessere Resultate soll man nach dieser Methode bei der Reduktion von Ferrocyanwasserstoffsäure erzielen.

Für die Reduktion von Pyrrolderivaten durch katalytische Hydrierung empfiehlt Hess (Ber., Bd. 46, p. 3113) eine Modifikation der Paalschen Schüttelbirne (Abbildung). Um eine möglichst ökonomische Ausnutzung des Platins und zugleich vollständige Hydrierung zu erzielen, setzt Hess das Platin in Bruchteilen zu. Ähnliche Erfahrungen hat auch Kötze bei der Reduktion von Oxymethylenverbindungen gemacht, wo es sich auch bewährt hatte, den Katalysator portionsweise zuzugeben, um ein frühzeitiges Ausflocken zu verhindern.

Die Vereinigten Chininfabriken Zimmer & Co. hydrieren organische Körper mit Ameisensäure und fein verteilten Platinmetallen oder kolloidalen Lösungen der Metalle (D.R.P. 267 306).

Eine einfache Abänderung der von Paal bei seinen katalytischen Reduktionen benutzten Apparatur mit der „Liebig'schen Ente“ beschreibt Stark (Ber., Bd. 46, p. 2335).

Nach Versuchen von Wl. Jpatiew (Ber., Bd. 46, p. 3589) wird durch reduziertes Nickel als Katalysator und Wasserstoff bei einer Temperatur von 95° und einem Druck von 50 Atm. bei Phenolen mit ungesättigter Seitenkette die Doppelbindung abgesättigt; erst bei einer Temperatur von 185 bis 190° wird auch der aromatische Kern hydriert.

In dem D.R.P. 267 868 von Amaury de Montlaur werden Kontaktkörper für chemisch-katalytische Zwecke geschützt, die aus Glimmer in Blatt-, Band- oder Plattenform bestehen und mit einem auf chemischem Wege erzeugten glänzenden und fest anhaftenden Überzug von Edelmetall, wie z. B. Platin, Gold oder Silber, versehen sind.

Die Verwendung von Palladium als Katalysator in metallisch zusammenhängender Form, z. B. als Schnitzel oder als zusammenhängender Überzug auf Körpern aus anderen Stoffen, hat patentiert erhalten die Naamlooze Vennotschap „Ant. Jurgens' Vereenigde Fabriken“ (D.R.P. 272 340).

Die für die katalytische Reduktion mit Palladium wichtige Kenntnis des Einflusses von Fremdkörpern, besonders Metallen, auf die Aktivität haben Paal und Karl (Ber., Bd. 46, p. 3069) weiter studiert und gefunden, dass ebenso wie Aluminium, Eisen, Kupfer, Zink, Silber, Zinn und Blei auch die Metalloxyde bzw. Hydroxyde und Karbonate des Bleis, Cadmiums, Zinks, Aluminiums und Eisens antikatalytisch wirken und die wasserstoffaktivierende Wirkung des auf ihnen niedergeschlagenen Palladiums aufheben. Magnesiumoxyd beeinflusst dagegen ebenso wie das Metall (auch Nickel und Kobalt) die katalytische Kraft des Palladiums nicht. Auch bei dem Platin haben Paal und Windisch (Ber., Bd. 46, p. 4010) den Einfluss der Fremdstoffe auf die Aktivität des Katalysators untersucht und gefunden, dass dieselben Metalle, die auf Palladium eine antikatalytische Wirkung ausüben, in fast genau derselben Art auch das Platin beeinflussen.

Die Spaltung von Estern bei der katalytischen Reduktion soll nach dem D.R.P. 271 985 von K. Wimmer vermieden werden durch Zusatz von wasserbindenden Substanzen, wie z. B. geglühtem Natriumsulfat, Magnesiumsulfat zu der Reduktionsmasse.

Halogenieren.

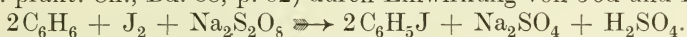
Monohalogenderivate der niederen Kohlenwasserstoffe der Paraffinreihe, werden nach dem D.R.P. 261 677 der Badischen Anilin- und Soda-fabrik in sehr guter Ausbeute gewonnen, wenn man zunächst das dampfförmige Paraffin, am besten im Überschuss, mit dem Halogen im Dunkeln oder bei beschränkter Lichtzufuhr mischt und diese Mischung dann einem künstlich erzeugten, an chemisch wirkenden Strahlen reichen Lichte (Quecksilberlampe) aussetzt. Nach dem D.R.P. 263 176 kann man an Stelle der chemisch-wirksamen Strahlen auch stille elektrische Entladungen anwenden. Von besonderer Wichtigkeit ist, dass die Einwirkungstemperatur möglichst niedrig ist; dieses lässt sich durch Anwendung von vermindertem Druck erreichen (D.R.P. 266 119).

Auch höhere Kohlenwasserstoffe des Erdöls, Braunkohlenteeröls usw. lassen sich durch Behandlung mit Chlor in Dampfform bei vermindertem Druck in primäre Monochlorverbindungen überführen (Strauss, D.R.P. 267 204).

Anthrachinonsulfosäuren, Disulfosäuren und Nitroanthrachinonsulfosäuren werden durch Erhitzen mit Thionylchlorid durch Ersatz der Sulfo-gruppen in die entsprechenden Chloranthrachinonderivate übergeführt (D.R.P. 267 544 und 267 681 der Farbwerke vorm. Meister Lucius und Brüning).

m-Chlorbenzoesäure erhält man nach Glund und Kempf (Journ. Chem. Soc. Lond., Bd. 103, p. 1530; D.R.P. 266 577) durch gleichzeitige Einwirkung von Salzsäure und Salpetersäure. Durch diese Methode erzielt man eine bessere Ausbeute als bei der bekannten Chlorierung von Benzoesäure mittelst Salzsäure und Kaliumchlorat.

Aromatische Kohlenwasserstoffe jodierten Elbs und Jaroslawzew (Journ. f. prakt. Ch., Bd. 88, p. 92) durch Einwirkung von Jod und Persulfat.



Die Ausbeuten sind am besten bei Anwendung von Natriumpersulfat. 20 g Benzol ($\frac{1}{4}$ Mol.) und 20 g Jod ($\frac{1}{8}$ Mol.) werden in 60 cm³ Eisessig gelöst und mit 80 g ($\frac{1}{4}$ Mol.) gepulvertem Natriumpersulfat am Rückflusskühler bis zum Verschwinden der Jodfärbung gekocht, was nach 15 Stunden der Fall ist. Nach dem Eingiessen in Wasser wird das ausgeschiedene Öl mit Wasserdampf destilliert.

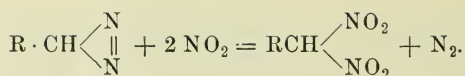
Als beste Katalysatoren für die Addition von Brom und teilweise auch Jod an Acetylendichlorid und zimtsaures Äthyl erwiesen sich nach Bruner und Fischler (ZS. f. Elekt., Bd. 20, p. 84) Chlorjod und Antimontribromid.

Für die Darstellung von Bromwasserstoff aus den Elementen beschreiben Claisen und Eisleb (Lieb. Ann., Bd. 401, p. 27) einen Apparat, der sich im Gebrauch bestens bewährt haben soll und stündlich 120 bis 150 g Bromwasserstoff leistet. (Abbildung.)

Nitrieren.

Die Nitrierung des Thiophens führten Steinkopf und Lützkendorf (Lieb. Ann., Bd. 403, p. 17. D.R.P. 255 394) derart aus, dass sie das Thiophen in Eisessig- oder besser in Essigsäureanhydridlösung mit einem Gemisch von Essigsäureanhydrid und rauchender Salpetersäure behandelten.

Stickstoffdioxid wirkt auf aliphatische Diazoverbindungen unter Bildung von Dinitroverbindungen ein (Wieland und Reisenegger, Lieb. Ann., Bd. 401, p. 244).



Die Methode ist allgemeiner Anwendung fähig; es ist dabei besonders zu beachten, dass die Lösung des Stickstoffdioxyds in Benzol zu der des Diazokörpers fließt und nicht umgekehrt, da sonst die vorhandenen geringen Spuren von Salpetersäure die Diazoverbindung katalytisch zersetzen.

Sulfieren.

Carbazolmonosulfosäure erhält man nach dem D.R.P. 268 787 der Farbwerke vorm. Meister Lucius und Brüning, wenn man Carbazol für sich mit der ungefähr 1 Mol. entsprechenden Menge Schwefelsäure in Form von Monohydrat oder gewöhnlicher konzentrierter Schwefelsäure im Vakuum auf 70 bis 170° erhitzt und die filtrierte Lösung der Schmelze mit Mineralsäuren oder Salzlösungen fällt.

Nach dem D.R.P. 260 898 von Cassella & Co. werden Sulfosäuren des Carbazols und seiner N-alkylierten Derivate gewonnen durch Behandlung mit Chlorsulfonsäure bei niedriger Temperatur einem geeigneten Verdünnungsmittel.

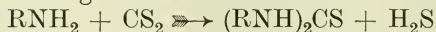
Hydrazinosulfosäure entsteht nach Traube und Vockerodt (Ber., Bd. 47, p. 938) durch sehr gemässigte Einwirkung von mit Luft vermischtem Schwefeltrioxyd auf wasserfreies Hydrazin.



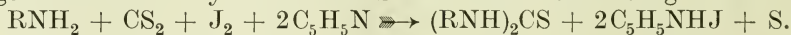
Die technisch sehr wertvollen Sulfochloride der Phenol-o-carbonsäuren werden nach dem D.R.P. 264 786 der Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. erhalten durch Einwirkung von überschüssigem Schwefelsäurechlorhydrin auf die Phenol-o-carbonsäuren oder deren Derivate.

Schwefelhaltige Verbindungen.

Bei der Darstellung von Thiocarbaniliden nach der Gleichung



hängt der Erfolg der Methode in erster Linie von der Wegschaffung des Schwefelwasserstoffes ab. H. St. Fry (Journ. Am. Chem. Soc., Bd. 35, p. 1539) schlägt hierfür zwei neue Wege vor. Bei dem einen wird der Schwefelwasserstoff durch Pyridin gebunden, welches vermutlich unter Bildung eines Pyridoniumsulfids reagiert, und bei dem zweiten Verfahren wendet der Verf. berechnete Mengen von Jod und Pyridin in einer Schwefelkohlenstofflösung des Amins an.



Das Triphenylthiocarbinol erhielten Vorländer und Mittag (Ber., Bd. 46, p. 3450) durch Einwirkung von alkoholischer, mit Schwefelwasserstoff gesättigter Natriumalkoholatlösung auf Triphenylechlormethan.

Sulfinsäuren und sulfinsäure Salze der Anthrachinonreihe werden nach dem D.R.P. 263 340 der Farbwerke vorm. Meister Lucius und Brüning gewonnen durch Reduktion der Chloride von Anthrachinonsulfosäuren oder deren Substitutionsprodukten bei Gegenwart von Wasser mit Alkalisulfiden.

Um den Schwefel aus organischen Verbindungen wie Thioharnstoff zu entfernen, benutzen Vanino und Schinner (Ber., Bd. 47, p. 699) Benzoylsuperoxyd. Die Entschwefelung ist bei höherer Temperatur (65 bis 70°) nahezu eine vollständige.

Kondensation und Polymerisation.

Nach Reddelien (Ber., Bd. 46, p. 2718) wirken Halogenwasserstoffsäuren bei Kondensationen, speziell solchen von aromatischen Ketonen mit Aminen ähnlich wie die Zinksalze. Es ist bemerkenswert über den Einfluss der Halogenwasserstoffsäuren, dass bei einer Reaktion ein und dieselbe Substanz in ganz verschiedenem Sinne katalytisch wirksam sein kann, je nachdem sie ionisiert ist oder nicht: die nicht dissoziierte Halogenwasserstoffsäure katalysiert den Kondensationsvorgang, die ionisierte dagegen den umkehrbaren Prozess, die Spaltung der Anile.

Die in unserem vorjährigen Berichte besprochenen Arbeiten über pyrogene Acetylenkondensation haben R. Meyer und Tanzen (Ber., Bd. 46, p. 3183) fortgesetzt. Die dabei benutzte einfache Apparatur hier näher zu beschreiben, würde zu weit führen. Während für die Bildung von Benzolkohlenwasserstoffen ein Temperaturoptimum von etwa 650° sich ergeben hatte, so erfolgt die Pyridinbildung aus Acetylen, Blausäure und Wasserstoff erst bei etwa 800°.

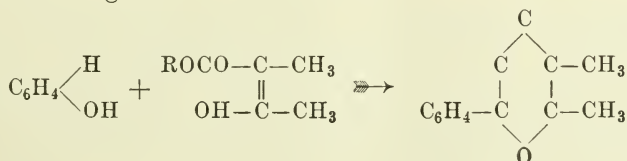
Für Aldolkondensationen empfiehlt Kyriakides (Journ. Am. Chem. Soc., Bd. 36, p. 530) die Verwendung von Alkalihydroxyden, doch muss man mit dem Alkalizusatz vorsichtig sein, bei niederen Temperaturen arbeiten (5 bis 10°) und stets frisch destillierte Aldehyde verwenden. Die Kondensationslösung muss stets farblos bleiben; bei Eintritt von Gelbfärbung ist die Reaktion zu unterbrechen.

Acetbutyraldol: 160 g Acetaldehyd und 250 g Butyraldehyd in 600 cm³ Äther werden langsam innerhalb 45 Minuten mit 75 cm³ zehnprozentiger Kalilauge versetzt.

Nach Treat B. Johnson und A. J. Hill (Journ. Am. Chem. Soc., Bd. 35, p. 1023) wird die Reaktion bei der Darstellung von β -Ketonester nach der Claisenschen Kondensation durch Zusatz eines Esters (Äthylacetat) katalytisch beschleunigt.

Die Überführung des Bernsteinsäuredialkylesters durch Einwirkung von Natrium in die Dinatriumverbindung des betreffenden Succinylobernsteinsäureesters lässt sich nach H. Liebermann (Lieb. Ann., Bd. 404, p. 272) durch Zusatz des die gleiche Alkylgruppe wie der zu kondensierende Bernsteinsäuredialkylester besitzende Essigester sehr beschleunigen.

Eine neue Synthese von alkylierten Chromonen ist von Simonis in Gemeinschaft mit Lehmann und Petschek (Ber., Bd. 46, p. 2014; Bd. 47, p. 692) ausgearbeitet worden. Sie fusst auf der Vereinigung von Phenolen und β -Ketonsäureestern mit Hilfe von Phosphorsäureanhydrid als kondensierendes Agens.

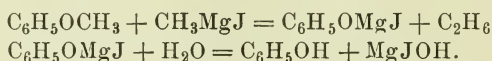


Für das Gelingen der Reaktion ist wesentlich: der Zusatz von absolutem Alkohol zwecks Auflockerung des zusammenbackenden Reaktionsgemisches, starkes Abkühlen im Anfang und schliesslich fraktionierte Destillation des Rohproduktes.

Butadien und seine Homologe können in sehr kurzer Zeit zu neuen Produkten polymerisiert werden, wenn man sie der Wirkung des Bors aussetzt (D.R.P. 264 925 der Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co.).

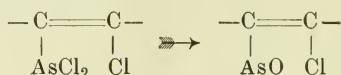
Metallorganische Verbindungen.

Simonis und Remmert (Ber., Bd. 47, p. 269) beobachteten, dass Grignardlösung bei einer Temperatur von 200 bis 220° mit Anisol bzw. allgemein mit Alkoxygruppen am Benzolkern reagiert und die gleiche „zersplitternde Wirkung“ ausübt wie Jodwasserstoff, Aluminiumchlorid usw. Es entstehen Kohlenwasserstoffe neben Phenolmagnesiumhalogeniden bzw. Phenolen



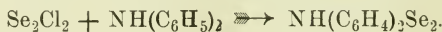
Arsen-Antimon- und Arsen-Wismut-Verbindungen der Formeln $\text{RAs} = \text{SbR}$ und $\text{RAs} = \text{BiR}$ (Arsenostibino- und Arsenobismutoverbindungen) gewannen Ehrlich und Karer (Ber., Bd. 46, p. 3564) analog dem Verfahren der Farbwerke für Arsenverbindungen (D.R.P. 254 187) durch Kondensation der betreffenden Oxyde oder Dihalogenide mit den Arsinen bei gewöhnlicher Temperatur in methylalkoholischer Lösung (unter Zusatz von geringen Mengen alkoholischer Salzsäure).

Eine neue Klasse von aliphatischen Arsenverbindungen, die Arsinosoverbindungen, welche die Gruppe AsO enthalten, stellt man nach E. Fischer (Lieb. Ann., Bd. 403, p. 107) dar durch sechsstündiges Erhitzen z. B. von Behenolsäure mit $1\frac{1}{4}$ Gewichtsmenge Arsenrichlorid auf 140°. Die Entchlörung des ursprünglichen Additionsproduktes geschieht am besten durch Vermischen mit stark gekühlter n-Kalilauge.



Arsenverbindungen der Chirolinreihe erhielten Fränkel und Löwy (Ber., Bd. 46, p. 2546) durch Kondensation von Arsanilsäure mit Acetaldehyd in Gegenwart von Bromwasserstoffsäure.

Selenodiarylamine entstehen nach Cornelius (Journ. f. prakt. Chem., Bd. 88, p. 395) aus Selenchlorür und Diphenylamin unter Salzsäureabspaltung



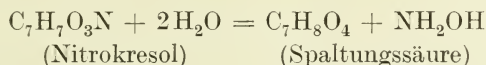
Verschiedenes.

Die katalytische Wirkung des Jods hat Knoevenagel (Journ. f. prakt. Ch., Bd. 89, p. 1) in verschiedener Hinsicht untersucht. Bei Schwefelungen beschleunigt Jod die Reaktion unter Schwefelwasserabspaltung; gleich günstig beeinflusst Jod Kondensationen unter Wasserabspaltung und Kondensationen unter Ammoniakabspaltung (Anamidbildung). Für die Durchführung der meisten Reaktionen genügt 0,05 bis 0,2 % an Jod.

Die Verwendung des Aluminiumchlorids für die Synthese von Chlorpropanen hat Prins (Journ. f. prakt. Ch., Bd. 89, p. 414) eingehend studiert. Symmetrisches Heptachlorpropan z. B. entsteht aus CCl_4 und $\text{C}_2\text{Cl}_3\text{H}$. Diese Synthesen gehören zu den allgemeinen Additionsreaktionen, die durch den

Einfluss von Katalysatoren, wie AlCl_3 , FeCl_3 , SnCl_4 , ZnCl_2 , H_2SO_4 usw., zustande kommen.

Die von G. Schultz vor einiger Zeit (Ber., Bd. 40, p. 4324) gefundene Aufspaltung der o-Nitroverbindung des p-Kresols mit Schwefelsäure ist von Pauly, Gilmour und Will (Lieb. Ann., Bd. 403, p. 119) näher untersucht und dabei festgestellt worden, dass hier eine direkte Benzolringaufspaltung ohne Abbau vorliegt. Aus dem Nitrokresol entsteht die sog. Spaltungssäure ($\Delta^{\alpha, \beta}$ - β -Methylcrotonlacton- γ -essigsäure)



Die hydrolytische Wirkung schreiben die Verff. der Schwefelsäure zu.

Das von E. Fischer und Helferich (Ber., Bd. 47, p. 211) zum Aufbau der Glucoside der Purine benutzte Verfahren beruht auf der Wechselwirkung zwischen Acetobromglucose oder ihren Verwandten und den Salzen der Purine mit den Schwermetallen, insbesondere mit Silber in wasserfreien Lösungsmitteln. Durch Verseifen mit alkoholischem Ammoniak lässt sich dann das freie Glucosid bereiten. Im allgemeinen ähnelt das Verfahren demnach der Michaelschen Synthese der Phenolglucoside aus Acetochlorglucose und Phenolen in alkoholisch-alkalischer Lösung, jedoch die Ausführung ist ganz verschieden.

50 g bei 130° getrocknetes Theophyllinsilber werden mit einer Lösung von 70 g Acetobromglucose in 500 cm^3 trockenem Xylol eine Minute gekocht. Das weisse Silbersalz verschwindet und Bromsilber scheidet sich als gelber Niederschlag aus. Die Flüssigkeit wird heiss abgesaugt, mit 500 cm^3 Xylol verdünnt und mit 2 l Petroläther versetzt. Dabei fällt dann das Tetraacetylglucosid als weisser, amorpher Körper aus. Zur Verseifung löst man 10 g der Tetraacetylverbindung in 200 cm^3 warmem Methylalkohol und sättigt die Lösung unter Eiskühlung mit gasförmigem Ammoniak.

Die Verwendung von Cerioxyd als Kontaksubstanz bei Verbrennungen organischer Substanzen empfiehlt Bekk (Ber., Bd. 46, p. 2574).

Die Fortschritte der Gasanalyse im Jahre 1913.

Von

Dr.-Ing. A. Sander.

Die von Jahr zu Jahr wachsende Bedeutung der Gastechnik hat dazu beigetragen, dass die Eigenschaften und Reaktionen der Gase in letzter Zeit einer eingehenden Bearbeitung unterzogen wurden; diesem Umstand hat auch die Gasanalyse manche wertvolle Förderung zu verdanken.

Luft.

Ph. A. Guye, J. Kovacz und E. Wourtsel (*Journ. chim. phys.*, Bd. 10, p. 332—350) berichten eingehend über ihre bereits im vorigen Bericht (vgl. *Fortschr.*, Bd. VIII, p. 61) kurz erwähnten Beobachtungen über die Schwankungen des Sauerstoffgehaltes der Luft (20,945—21,04 %).

Im Anschluss an diese Untersuchungen erörtert O. F. Tower (*Journ. chim. phys.*, Bd. 11, p. 249—259) die Frage, ob der Sauerstoffgehalt der Luft konstant ist, und zeigt, dass die von Loomis vermutete Abhängigkeit des Sauerstoffgehaltes von meteorologischen Änderungen nicht zutrifft.

Eine eigenartige neue Methode zur Bestimmung von Schwefeldioxyd in der Luft gibt K. Kullgren an (*Arkiv f. Kemi, Mineral. och Geol.*, Bd. 4, No. 31; *ZS. f. analyt. Ch.*, Bd. 52, p. 709). Vgl. auch unter Kohlensäure.

Stickstoff.

Die Absorption von Stickstoff, Sauerstoff und Wasserstoff in wässrigen Lösungen von Nichtelektrolyten, wie Rohrzucker-, Traubenzucker-, Glycerin- und Chloralhydratlösungen der verschiedensten Konzentration, untersuchte C. Müller (*ZS. f. phys. Ch.*, Bd. 81, p. 483—503.)

Da die übliche Bestimmung des elementaren Stickstoffs als Gasrest wenig genau ist, hat B. Natus (*ZS. f. analyt. Ch.*, Bd. 52, p. 265—292) eine direkte Bestimmungsmethode unter Verwendung von technischem Kalziumkarbid ausgearbeitet. Zur Bindung des Stickstoffs wird ein fein gepulvertes Gemenge von 10 Teilen Rohkarbid und 1 Teil Chlorkalzium verwendet, das in einem Porzellanschiffchen auf etwa 1000° C. erhitzt wird. In dem Reaktionsprodukt wird der Stickstoffgehalt nach der von Wilfarth angegebenen Modifikation der Kjeldahl-Methode ermittelt. Bei Verwendung feuchter Gase ergaben die Absorptionsversuche eine mittlere Abweichung von — 1,9 % Stickstoff, bei Verwendung getrockneter Gase und von Quecksilber als Sperrflüssigkeit betrug die Abweichung dagegen nur — 0,75 %.

Sauerstoff.

Eine neue scharfe Farbenreaktion auf freien Sauerstoff gaben K. Binder und R. F. Weinland an (*Ber.*, Bd. 46, p. 255—259; *ZS. kompr. u. flüss. Gase*, Bd. 15, p. 102). Eine alkalische Lösung von Brenzkatechin und Ferrosulfat färbt sich an der Luft durch Aufnahme von Sauerstoff sofort intensiv rot; es bildet sich hierbei das Alkalisalz einer dreibasischen roten Tribrenzkatechinferrisäure. Verff. beschreiben einen Apparat, der die Verwendung dieser Reaktion zum Nachweis von Sauerstoff in Gasgemischen gestattet. Es wurden Wasserstoff, Kohlensäure und Leuchtgas auf ihren Sauerstoffgehalt geprüft. Auch zur quantitativen Bestimmung

von Sauerstoff kann die Reaktion verwendet werden. Zu diesem Zwecke füllt man in eine zusammengesetzte Hempelsche Absorptionspipette zunächst eine Lösung von 14,0 g reinem Ferrosulfat und 18,0 g Brenzkatechin in 75 g mit 10 Tropfen verdünnter Schwefelsäure angesäuertem Wasser und hierauf eine mit Eis abgekühlte Lösung von 33 g Ätzkali in 75 g Wasser. Als Sperrflüssigkeit wird destilliertes Wasser benutzt. Zur quantitativen Absorption des Sauerstoffs muss man 5 Minuten lang kräftig schütteln.

G. Klinger (Ber., Bd. 46, p. 1744—1748) berichtet über eine neue Methode zur Bestimmung von Sauerstoff sowie von Stickoxyd, die auf der glatten Umsetzung der beiden Gase zu Salpetrigsäureanhydrid beruht. In Gegenwart von Kalihydrat wird das gebildete Stickstofftrioxyd sofort unter Bildung von Kaliumnitrit absorbiert. Zur Erzielung richtiger Werte müssen aber sowohl die Gase wie das Kalihydrat sorgfältig getrocknet sein. Man misst zuerst das eine Gas ab und bringt es in eine mit Kalistangen gefüllte Pipette, aus der die Luft mit Quecksilber verdrängt ist. Dann misst man das andere Gas ab und bringt es ebenfalls in die Pipette. Die Bildung von Stickstofftrioxyd und die Absorption durch das Kalihydrat ist in einigen Sekunden beendet, so dass der Gasrest schon nach kurzer Zeit abgemessen werden kann. Die Reaktion verläuft nach der Gleichung: $4 \text{NO} + \text{O}_2 = 2 \text{N}_2\text{O}_3$. Zur Bestimmung von Stickoxyd muss man Sauerstoff (oder Luft) im Überschuss anwenden, zur Bestimmung von Sauerstoff umgekehrt einen Überschuss von Stickoxyd. Im ersten Falle muss die Luft zuerst von Kohlensäure befreit werden, oder es muss ihr Kohlensäuregehalt abgerechnet werden.

Kohlensäure.

Einen tragbaren Apparat zur Bestimmung der Kohlensäure in der Luft, der dem Apparat von Pettersson-Palmqvist nachgebildet ist, beschreibt R. P. Anderson (ZS. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh., Bd. 73, p. 549 bis 555; Chem. Zentralbl., 1913, Bd. II, p. 201).

Eine Modifikation der Pettenkofer'schen Flaschenmethode zur Bestimmung der Kohlensäure in der Luft beschreibt L. W. Winkler (ZS. f. analyt. Ch., Bd. 52, p. 438—439).

Einen Apparat zur Bestimmung des Luftgehaltes der flüssigen Kohlensäure hat O. Wentzki (ZS. f. angew. Ch., Bd. 26, p. 376; ZS. f. komprim. u. flüss. Gase, Bd. 15, p. 216) angegeben. Der Apparat besteht in der Hauptsache aus einer mit 2 Hähnen und einem Stutzen versehenen Absorptionsbürette, einem Messgefäß und je einer Niveauflasche für Kalilauge und die Sperrflüssigkeit (Quecksilber). Der untere Schwanzhahn der Bürette wird mit einem Dreiweghahn verbunden, an den der Kohlensäurebehälter sowie ein als Druckregler dienender Blasenähler angeschlossen werden. Wegen der Handhabung des Apparates muss auf die Beschreibung und die Figur im Original verwiesen werden. Zur Erleichterung der Bürettenablesung, die durch Schaumbildung oft beeinträchtigt wird, ist es empfehlenswert, einige Tropfen Weingeist von oben in die Bürette einzusaugen oder der Kalilauge schon vorher 20—25 % Weingeist zuzusetzen.

Wasserstoff.

Im Generatorgas ist der nach der Absorption von Kohlensäure, schweren Kohlenwasserstoffen, Sauerstoff und Kohlenoxyd verbleibende Gasrest oft so arm an Wasserstoff, dass man noch von aussen Wasserstoff zusetzen

muss, um den Gasrest zur Explosion bringen zu können. J. G. Vail (Journ. Ind. Eng. Chem., Bd. 5, p. 756—757) empfiehlt nun, die Explosionsbürette mit angesäuertem Wasser zu füllen und dieses durch einen Strom von 6—8 Volt zu elektrolysieren. Das gebildete Knallgas soll in bestimmtem Volumverhältnis dem Gasrest zugesetzt werden, der dann leicht zur Explosion gebracht werden kann.

Zur fortlaufenden Bestimmung des Wasserstoffgehaltes im Generatorgas benutzte man bisher die elektrische Messmethode von Schultze-Koepsel, die auf der Temperaturabgabe einer von einem konstanten Strome durchflossenen Drahtwicklung beruht; die Temperaturabgabe einer solchen Drahtwicklung ändert sich in gleicher Weise wie die Zusammensetzung des Gases, das sie umgibt. A. Dosch (Braunkohle, Bd. 11, p. 740—745) hat nun eine neue, einfachere Methode angegeben, die auf der dynamischen Gasdichtemessung beruht. Es ist ohne weiteres klar, dass das spezifische Gewicht eines Gasgemisches durch einen grösseren oder kleineren Wasserstoffgehalt merklich verändert wird und dass man folglich durch fortlaufende Bestimmung des spezifischen Gewichtes sehr wohl den Wasserstoffgehalt eines Generatorgases ermitteln kann.

Schwefelwasserstoff.

E. P. Harding und E. Johnson (Journ. Ind. Eng. Ch., Bd. 5, p. 836 bis 838) beschreiben einen Apparat zur Bestimmung von Schwefelwasserstoff, der namentlich zur Betriebskontrolle der Eisenreinigung in Gaswerken bestimmt ist. Das Gas wird durch eine konzentrierte Lösung von Kadmiumchlorid geleitet, die sich in dem luftdicht verschliessbaren Glasapparat befindet. Man leitet so lange Gas durch den Apparat, bis ein merklicher Niederschlag von Kadmiumsulfid entstanden ist; das austretende Gas wird in einem Experimentiergasmesser gemessen. Das ausgefällte CdS wird durch Zusatz von starker Salzsäure gelöst und der so frei gemachte Schwefelwasserstoff durch Titration mit Jodlösung bestimmt. Alle diese Operationen werden in dem Apparat ausgeführt; die Analyse ist in sehr kurzer Zeit ausführbar.

Zur Bestimmung des Schwefelgehalts im Leuchtgas verbrennen Mylius und Hüttner (Jahresber. der Phys.-Techn. Reichsanstalt, 1912) ein Gemisch aus Luft und 200 cm³ Gas in einem engen Quarzröhrchen bei Gegenwart von Platinschwamm und absorbieren die gebildete Schwefelsäure in feuchtem Quarzpulver. Dieses wird mit Wasser ausgelaugt und die Lösung mit $\frac{1}{1000}$ -Normalnatronlauge titriert; als Indikator dient eine ätherische Eosinlösung.

Methan.

Mit grossem Eifer wurde an der Vervollkommnung der Apparate zur Untersuchung der Grubenluft gearbeitet, und namentlich waren zahlreiche Erfinder bemüht, einen zuverlässigen Schlagwetteranzeiger zu konstruieren. Ein grubenmässiger Nachweis des Methans auf chemischem Wege bereitet grosse Schwierigkeiten, da das Methan bei gewöhnlicher Temperatur sehr reaktionsträge ist. Dagegen gelang es Fr. Haber und seinem Mitarbeiter Leiser, diese Aufgabe auf akustischem Wege in durchaus befriedigender Weise zu lösen. Die von ihnen konstruierte „Schlagwetterpfeife“ (Chem.-Ztg., Bd. 37, p. 1329—1330) stellt äusserlich einen handlichen, runden Messingzylinder dar, der in seinem Innern als Hauptbestandteil zwei gedeckte Lippenpfeifen enthält, die auf denselben Ton (bei gleicher Gasfüllung) gestimmt

sind und durch den nämlichen Gasstrom angeblasen werden. Die eine Pfeife wird über Tage mit reiner Luft gefüllt, die andere, indem der als Pumpe ausgebildete Pfeifenmantel nach unten gezogen wird, mit Grubenluft. Enthält diese Methan, so vernimmt man deutlich Schwebungen, die mit steigendem Methangehalt rasch zunehmen und in der Nähe der unteren Explosionsgrenze (5,5 % CH_4) in ein charakteristisches Trillern übergehen.

Beyling (Glückauf, Bd. 49, p. 2049—2056) hat diesen neuen Apparat sowohl auf der Versuchsstrecke in Derne, wie in der Grube erprobt, und ihn als durchaus zuverlässig befunden.

L. A. Levy (Journ. Soc. Chem. Ind., Bd. 31, p. 1153—1155) hat einen neuen Apparat zur Untersuchung der Grubenluft angegeben, bei dem das Methan mit Hilfe eines glühenden, elektrisch geheizten Platindrahtes verbrannt wird, der in einer Kapillare aus Quarzglas steckt. Der enge Durchmesser der Kapillare verhindert einen zu schnellen Durchgang und damit eine unvollkommene Verbrennung des Methans. Eine besondere Ausführungsform des Apparates dient zur weiteren Bestimmung von Kohlensäure und Sauerstoff.

Eine sehr ausführliche Beschreibung der englischen Vorrichtungen zur Prüfung der Grubenluft auf ihren Methangehalt gibt A. Thau (Glückauf, Bd. 49, p. 2093—2101, 2137—2145). Nach dem neuen englischen Berggesetz von 1913 darf die Grubenluft an allen Orten, wo Menschen sich aufhalten, nicht über 2,5 % Methan, nicht über 1,25 % Kohlensäure und nicht unter 19 % Sauerstoff enthalten. Seit dem Inkrafttreten dieses Gesetzes sind zur Ausbildung der Grubenbeamten in der richtigen Beurteilung der Flammenaureolen bei den Grubenlampen auf den meisten Zechen besondere Einrichtungen getroffen worden, die dazu dienen, Mischungen von Methan (bzw. Leuchtgas) mit Luft künstlich herzustellen und ihren Einfluss auf die Flamme der Grubenlampe den Beamten in einem dunklen Raum vorzuführen. Die Einrichtung dieser Versuchsapparate wird näher besprochen. Weiter berichtet Thau über die in England gebräuchlichen Apparate zur Analyse der Grubenluft. Er beschreibt die Apparate von Haldane und von Levy, die teils zum Gebrauch an Ort und Stelle unter Tage, teils zur Untersuchung der Grubenluft im Laboratorium bestimmt sind. Auch über die verschiedenen Methoden der Probeentnahme werden nähere Angaben gemacht.

Über die Bestimmung des Methangehaltes der Wetterproben mit Hilfe des tragbaren Interferometers berichtet E. Küppers (Glückauf, Bd. 49, p. 47—50). Er beschreibt die Einrichtung und Wirkungsweise dieses Apparates und erläutert näher die Eichung. Die Versuche ergaben eine gute Übereinstimmung zwischen gasvolumetrischer und optischer Bestimmung. Bei einiger Übung lassen sich Werte erhalten, die von dem tatsächlichen Methangehalt nur um 0,05—0,10 % CH_4 abweichen. Auch unter Tage lassen sich mit dem tragbaren Interferometer zuverlässige Bestimmungen ausführen, die Wetter dürfen jedoch neben Luft nur noch Methan enthalten.

Azetylen.

Zur Bestimmung von Phosphor im Handelsazetylen geben L. M. Dennis und W. J. O'Brien (Journ. Ind. Eng. Chem., Bd. 4, p. 834—836) ein Verfahren an. Sie leiten luftfreies Azetylen durch 2 mit dreiprozentiger Natriumhypochloritlösung gefüllte Waschflaschen und bestimmen in dieser Lösung die gebildete Phosphorsäure in üblicher Weise mit Magnesiamixtur.

P. Lebeau und A. Damiens (C. r., Bd. 156, p. 557) empfehlen zur Bestimmung von Azetylen im Gemisch mit anderen Kohlenwasserstoffen an Stelle der üblichen ammoniakalischen Kupferchlorürlösung als Absorptionsmittel eine alkalische Kalium-Quecksilberjodidlösung zu verwenden; hierbei wird das Azetylen unter Bildung eines weissen Niederschlags gebunden.

Andere Kohlenwasserstoffe.

Mit besonderem Erfolg wurden die Methoden zur Analyse der gasförmigen Kohlenwasserstoffe, wie sie im Leuchtgas enthalten sind, vervollkommen. Um die in Gasgemischen vorkommenden „homologen“ Kohlenwasserstoffe nebeneinander zu bestimmen, was bei den bisherigen Analysemethoden (Explosion bzw. langsame Verbrennung) nicht möglich war, wenden P. Lebeau und A. Damiens (C. r., Bd. 156, p. 144, 325, 557, 797) die Kondensation der Gase durch Kühlung mit flüssiger Luft oder anderen Kältemitteln an, wie dies im Jahre 1910 schon von E. Erdmann und H. Stolzenberg (Ber., Bd. 43, p. 1702, 1708) und von anderen noch früher vorgeschlagen worden ist. Durch fraktionierte Destillation des verflüssigten Gasgemisches gelang eine glatte Trennung von Wasserstoff und Äthan, ebenso war es möglich; Gemische, die Wasserstoff, Methan, Äthan und Propan enthielten, in zwei Fraktionen zu zerlegen, von denen die eine nur Methan und Wasserstoff, die andere nur Äthan und Propan enthielt. Die Zusammensetzung der beiden Gemische kann dann leicht durch eudiometrische Verbrennung ermittelt werden. Die Trennung von Wasserstoff und Methan durch Kondensation des Methans gelang nicht, vielmehr muss die Zusammensetzung eines solchen Gemisches nach wie vor durch Verbrennung ermittelt werden. Ein Gemisch von Äthan, Propan, Butan konnte ebenfalls genau analysiert werden. Auf diese Weise konnte das Steinkohlengas mit einer bis dahin unerreichten Genauigkeit untersucht werden. Durch Abkühlung eines grösseren Gasvolumens mit flüssiger Luft wurden zwei Fraktionen erhalten. Der gasförmige Teil bestand aus Wasserstoff, Methan, Kohlenoxyd, Stickstoff und Sauerstoff, der kondensierte Teil enthielt alle übrigen Kohlenwasserstoffe der Methan-, Äthylen- und Azetylenreihe, ferner Kohlendioxyd und Wasserdampf. Im Pariser Leuchtgas wurden so folgende Bestandteile ermittelt (Bull. Soc. Chim., p. 563—565, 1913):

	Vol.-Proz.
Sauerstoff	0,04
Kohlenoxyd	5,66
Wasserstoff	54,08
Stickstoff	3,47
Kohlensäure	1,81
Methan	28,59
Äthan	0,75
Propan	0,12
Butan	0,014
Azetylenkohlenwasserstoffe	0,096
Propylen und Homologe	0,48
Äthylen	2,12
Wasser- und Benzoldampf (als Rest)	2,77
	<hr/> 100,00

E. Czako (Journ. f. Gasbeleuchtg., Bd. 56, p. 1172—1175) berichtet in einem instruktiven Vortrag über die Entwicklung der Leuchtgasanalyse, wobei er auch auf die vorerwähnten Arbeiten von Lebeau und Damiens näher eingeht (vgl. hierzu auch das ausführliche Referat im Journ. f. Gasbeleuchtg., Bd. 56, p. 1034).

Mit Hilfe ihrer neuen Methode konnten Lebeau und Damiens ferner eine Reihe von Gasgemischen genau analysieren, über deren Zusammensetzung bisher in der Literatur sehr abweichende Angaben enthalten waren. So untersuchten sie die Gase, die bei der Zersetzung der Karbide des Urans, Chlors, Cers und anderer seltener Erden mit Wasser auftreten (C. r., Bd. 156, p. 1987; Bd. 157, p. 214), und fanden z. B. bei einem Cerkarbid, das 4 % Graphit enthielt, bei der Zersetzung mit H_2O im Vakuum folgendes Gasgemisch:

Dauer der Zersetzung	10 Min.
Gasmenge aus 1 g Karbid	121,01 cm ³
Wasserstoff	13,40 Vol.-Proz.
Azetylen und Homologe	68,00 „
Äthylen	5,91 „
Propylen und Homologe	2,55 „
Äthan	8,87 „
Propan	0,96 „
Butan	0,31 „

100,00 Vol.-Proz.

Besonders bemerkenswert ist die Abwesenheit von Methan, das auch nicht in Spuren auftritt.

Sonstige neue Apparate.

Einen Apparat zur automatischen Probenahme von Gasen beschreibt Th. Gray (Journ. Soc. Chem. Ind. 32, p. 1092—1094) und teilt zugleich eine Reihe von Beobachtungen über die Probenahme im allgemeinen mit.

Einen gasanalytischen Apparat, der zugleich als Nitrometer, Volumometer, Eudiometer und Gaspipette verwendet werden kann, beschreibt J. S. Agraz (ZS. f. analyt. Chem. 52, p. 418—419). Der Apparat besteht aus einer in einem Holzfuss befestigten Eudiometerröhre von 100 cm Inhalt, die oben und unten durch Hähne verschlossen ist. Ein drittes, am unteren Ende angesetztes Hahnrohr wird durch einen Kautschukschlauch mit einer Glaskugel verbunden. Am oberen Ende der Eudiometerröhre sind Platinelektroden eingeschmolzen, so dass der Apparat in der Tat einer recht vielseitigen Verwendung fähig ist.

A. Ch. Cumming (Journ. Chem. Soc. Ind., Bd. 32, p. 9) empfiehlt eine Hempelsche Doppelpipette, die zur Erleichterung des Einfüllens der Reagentien an der oberen Kugel mit einem seitlichen, durch einen Kautschukstopfen verschliessbaren Tubus versehen ist.

Hierzu bemerkt H. Göckel (ZS. f. angew. Ch., 26, Bd. I, p. 616), dass eine Pipette von genau derselben Form schon seit einigen Jahren auf dem Markte ist.

A. Lomschakoff (Chem.-Ztg., Bd. 37, p. 1262) hat einen Apparat zur Gasanalyse angegeben, der dem Orsatapparat ähnlich ist, vor diesem aber mehrfache Vorzüge besitzt. So wird z. B. das mehrmalige Überführen des Gases aus der Messbürette in das Absorptionsgefäss und zurück dadurch vermieden, dass stets frisches Reagens in das Absorptionsgefäss eingeführt

werden kann, auch dann, wenn das zu untersuchende Gas sich in diesem Gefäss befindet. Das Reagens wird voll ausgenutzt, da seine ganze Menge an der Absorption teilnimmt. Das Volumen der Absorptionsgefässe ist etwa doppelt so gross als sonst, so dass eine grosse Zahl von Analysen gemacht werden kann, ehe die Lösungen erschöpft sind.

Über eine verbesserte Form des Orsatapparates macht L. M. Dennis (Journ. f. Gasbeleuchtg., Bd. 56, p. 400—402) nähere Angaben. Besonders bemerkenswert sind die hierbei verwendeten Spiralspipetten, die eine sehr rasche und vollständige Absorption des Gases bewirken.

Auch C. Hahn (ZS. V. Dt. Ing., Bd. 57, p. 954) hat seinen schon früher an dieser Stelle (Bd. V, p. 273) beschriebenen Orsatapparat weiter vervollkommenet.

Eine Sicherungsvorrichtung für das automatische Registrierkalorimeter von Junkers wurde von W. Allner (Journ. f. Gasbeleuchtg., Bd. 56, p. 438 bis 441) angegeben. Sie hat den Zweck, eine unvorhergesehene Unterbrechung der Wasser- oder Gaszufuhr durch ein Alarmsignal anzuzeigen und den Gas- hahn selbsttätig abzusperren.

Ein neuer Apparat zur Kontrolle des Heizwertes von Gasen ist das Sarco-Kalorimeter (Journ. f. Gasbeleuchtg., Bd. 56, p. 381), das besonders zur Betriebskontrolle bestimmt ist und nach Versuchen, die in der Lehr- und Versuchsgasanstalt zu Karlsruhe i. B. angestellt wurden, diesem Zweck gut entspricht.

M. Hofsäss (Journ. f. Gasbeleuchtg., Bd. 56, p. 841—843) beschreibt einen neuen einfachen Apparat zur Bestimmung der Gasdichte, der vor dem gebräuchlichen Apparat von Schilling-Bunsen mancherlei Vorzüge besitzt. Mit geringer Abänderung kann dieser Apparat auch als Zähigkeitsmesser für Gase benutzt werden.

Literatur.

Das bekannte Buch von W. Hempel, Gasanalytische Methoden, (Braunschweig, Friedt. Vieweg & Sohn) ist in vierter neu bearbeiteter Auflage erschienen. Auch in der neuen Gestalt ist das Buch ein zuverlässiger Ratgeber für alle gasanalytischen Arbeiten.

Die gehärteten Öle.

Von

G. Meyerheim.

Zu meinem gleichlautenden Artikel im Dezemberheft vorigen Jahres senden die Ölwerke Germania, Emmerich, eine Berichtigung, die folgende Punkte betrifft:

1. Die von mir erwähnte Ansicht, dass sich der technischen Durchführbarkeit des Patentes von Leprince und Siveke grosse Schwierigkeiten in den Weg gestellt hätten und der Katalysator leicht vergiftet werde, soll nach Angaben der Ölwerke Germania nicht richtig sein; der Katalysator soll nur verderben, wenn er dauernd mit der Luft in Berührung sei, ausserdem sollen auch die Verunreinigungen (Chlor- und Schwefelverbindungen), wie sie in dem verwendeten technischen Wasserstoff und in den im Rohzustand verarbeiteten Ölen vorkommen, ohne Einfluß auf den Katalysator sein. Meine Angaben stützten sich auf die in der Literatur allgemein verbreiteten und bisher nicht widersprochenen Ansichten. Nach

der Angabe der Ölwerke Germania sind aber diese Literaturstellen teils unrichtig, teils übertrieben.

2. Meiner Angabe, dass Bedford und Erdmann die Entdeckung gemacht haben, Fette mit Nickeloxyd bereits bei gewöhnlichem Druck zu härten, wird entgegengehalten, dass Ipatiew (Ber., Bd. 40, p. 1290, 1907) schon angebe, dass die katalytische Hydrierung „wie bei gewöhnlichem, so auch bei hohem Druck“ mit Nickeloxyd schneller vor sich gehe als mit metallischem Nickel. Darauf ist jedoch zu erwidern, dass Erdmann (Journ. f. prakt. Ch., p. 427, 1913) diese Stelle für einen Übersetzungsfehler hält, wofür auch der Umstand angeführt wird, dass dies aus dem ganzen Zusammenhang zu verstehen ist, da in der Arbeit immer nur von Hydrierungen bei hohem Druck die Rede ist. Es muss aber zugestanden werden, dass die katalytische Hydrierung mit Nickeloxyd bei gewöhnlichem Druck, die dann Erdmann gelungen ist, hier von Ipatiew bereits erwähnt ist.

3. Die Angaben von Erdmann, es bilde sich bei der Hydrierung mit Nickeloxyd intermediär Nickelsuboxyd und kein metallisches Nickel, müssen insofern eine Berichtigung erfahren, als inzwischen eine Arbeit von Meigen und Bartels erschienen ist (Journ. f. prakt. Ch., p. 219 ff., 1914), in welcher alle Beweise für die Existenz metallischen Nickels positiv ausfallen (elektrische Leitfähigkeit des abfiltrierten Katalysators und Überführung in Nickelcarbonyl), für welche Erdmann und Bedford nur negative Resultate erhalten hatten. Auch soll das im Patent von Boberg beschriebene Nickelsuboxyd nach einer Angabe von Sabatier (Bull., Bd. XIII, p. 674; Bd. XIV, p. 877) bei 230—270° gar nicht mehr existenzfähig sein, vorausgesetzt, dass es überhaupt existiert.

4. Bei dem Verfahren von Shukoff habe ich angegeben, dass Nickelcarbonyl bei 200° in metallisches Nickel zerfällt, welches in statu nascendi katalytisch wirkt. Hiergegen führen die Ölwerke Germania an, dass das Nickel aus Nickelcarbonyl im Öl erst abgeschieden wird, worauf das Einleiten des Wasserstoffs beginnt, so dass das Nickel nicht in statu nascendi wirke. Ausserdem wird bemerkt, dass weder die Erdmannschen Patente 211669 und 221890 noch diejenigen von Wilbuschewitsch und Testrup den Patentschutz des Normannschen Verfahrens verlassen haben.

5. Meiner auch in der Literatur vertretenen Ansicht, dass das Verfahren, ungesättigte Fette auf katalytischem Wege in gesättigte Verbindungen überzuführen, an sich auf Patentschutz keinen Anspruch erheben könnte, da der zugrunde liegende chemische Vorgang schon lange bekannt war, halten die Ölwerke Germania die gegenteilige Ansicht des Kaiserlichen Patentamts bei Erteilung des Patentes 141029 entgegen, welches bei der Patentierung die Frage, ob das zur Zeit der Anmeldung über katalytische Hydrierung Bekannte einen Einfluss auf die Patentierbarkeit haben könnte, sehr wohl erwogen habe. Über die Patentfähigkeit einer Erfindung können naturgemäss verschiedene Ansichten bestehen. Durch die Arbeiten von Sabatier und Senderens waren auf katalytischem Wege gasförmige und leicht vergasbare ungesättigte Verbindungen hydriert worden. Es lag nun zwar nahe, dies Verfahren auch auf die ungesättigten Fette zu übertragen; es bleibt aber das unbestreitbare Verdienst Normanns, zuerst diesen Gedanken ausgeführt zu haben, die sich ihm entgegenstellenden Schwierigkeiten überwunden und einen blühenden Zweig der Fettechnik inaugurirt zu haben.

Bücherbesprechungen.

Clifford, William Kingdon. — „*Der Sinn der exakten Wissenschaft.*“ In gemeinverständlicher Form dargestellt, mit 100 Figuren, deutsche Übersetzung nach der 4. Auflage des englischen Originals von Dr. Hans Kleinpeter, 8 und 282 Seiten, Leipzig, Verlag von Johann Ambrosius Barth, 1913. Preis geh. 6 M., geb. 6,75 M.

Der Inhalt des vorliegenden Buches wird wohl am besten durch den Titel charakterisiert, den das Werk ursprünglich trug: „Die ersten Grundlagen der mathematischen Wissenschaften, erörtert in einer dem Nicht-mathematiker verständlichen Weise.“ Der bekannte Mathematiker und Erkenntnistheoretiker erörtert hier die Grundbegriffe sehr ausführlich und trennt streng zwischen den Begriffen Zahl, Raum, Grösse, Lage; er entwickelt die reine Zahlenlehre vom Axiom der Vertauschbarkeit der Reihenfolge des Zählens an bis zum binomischen Lehrsatz, bespricht den Raum ganz unabhängig vom Zahl- und Grössenbegriff und führt in dem späteren Teile Vektoren und Quaternionen, sowie Determinanten und Logarithmen ein, die er unmittelbar an die Elemente anschliesst. Seine Methode und deren Ergebnisse ist für den Unterricht an den Schulen von Bedeutung; auch der Erkenntnistheoretiker und Philosoph findet manches Wertvolle in Cliffords Ausführungen, so den Nachweis, dass die Geometrie eine physikalische Wissenschaft ist. Leider ist die Darstellung nicht ganz einheitlich, da das Werk posthum erschienen und erst durch Cliffords Nachfolger, die Professoren Rowe und Pearson, zu Ende geführt worden ist.

R. Lucas.

Bavink, B. — „*Allgemeine Ergebnisse und Probleme der Naturwissenschaft.*“ 314 S. mit 19 Figuren und 2 Tafeln. Leipzig, 1914, S. Hirzel.

Das vorliegende Buch, welches den Untertitel einer Einführung in die moderne Naturphilosophie führt, will nach den Worten des Verfassers ein Gesamtbild nicht nur der Naturphilosophie, sondern als darin notwendig enthalten auch der Naturforschung selbst ihrer Ergebnisse und Probleme zeichnen. Man muss es dem Verf. zugestehen, dass er seiner grossen Aufgabe mit Geschick gerecht geworden ist und es verstanden hat, die wichtigsten Ergebnisse der Chemie, Physik und der Biologie zu einem dem gegenwärtigen Stand der Erkenntnis durchaus entsprechenden Weltbild zu verarbeiten. Insbesondere die Abschnitte über „Materie und Leben“ zeigen den vorsichtig abwägenden Physiker, der die Schwierigkeiten aller biologischen Probleme mit Recht betont, ohne in den Fehler einseitiger Stellungnahme in diesem strittigen Gebiet zu verfallen. Vor allem gelungen aber sind die Ausführungen über die Grundlagen der Physik, in denen der Verf. auch den modernen umstürzenden Arbeiten auf dem Gebiete der theoretischen Physik gerecht zu werden versucht. Dass der Verf. auch bei seinen philosophischen Ausführungen nicht in den Fehler mancher Berufsphilosophen verfallen ist, sich in einer den Nicht-philosophen vom Fach kaum verständlichen Weise auszudrücken, sei ihm als besonderes Verdienst angerechnet.

H. Grossmann.

Soddy, Frederick. — „*Die Chemie der Radioelemente.*“ Deutsch von Max Iklé. Zweiter Teil: Die Radio-Elemente und das Periodische Gesetz. Leipzig 1914, Verlag von Johann Ambrosius Barth. 85 S., 8^o, 2 M., geb. 2,80 M.

Die kurze, aber inhaltsreiche Schrift bildet eine wertvolle Ergänzung der im Jahre 1912 erschienenen Monographie desselben Verf. über die Chemie

der Radio-Elemente. Die Untersuchungen, die inzwischen von dem Autor selbst, ferner von Fleck, Fajans, Russell, v. Hevesy u. a. über die Stellung der Radio-Elemente im periodischen System angestellt worden sind, haben es nicht nur gestattet, die Stellung dieser Elemente im System sicher zu stellen, sie haben auch das interessante Ergebnis gezeitigt, dass jeder Platz im periodischen System nicht von einem, sondern von mehreren nur durch ihre radioaktiven Eigenschaften unterschiedenen Elementen besetzt ist. Diese Elementengruppen, von dem Autor als „Isotope“ bezeichnet, zeigen identische chemische Eigenschaften. Alle Verbindungen gleichen einander auch in den physikalischen Eigenschaften, abgesehen vom Strahlungsvermögen und der Lebensdauer, so völlig, dass kein Mittel zu ihrer Trennung gegeben ist.

Die Darlegung dieser Verhältnisse, ferner des von Fajans aufgefundenen Zusammenhanges zwischen der Strahlung eines Elementes und der Stellung seines Zerfallsproduktes im periodischen System, sowie die durch diese Entdeckungen erst ermöglichte Auffindung neuer Radio-Elemente bilden den wesentlichen Inhalt des Bändchens. Daneben werden die Untersuchungen J. J. Thomsons über das Metamere und die Natur der inerten Gase kurz behandelt.

W. Marckwald.

Gockel, A., Dr. — „Die Radioaktivität von Boden und Quellen.“ Heft 5 der Sammlung Vieweg: Tagesfragen aus den Gebieten der Naturwissenschaften und der Technik. 108 S., 8°. Braunschweig 1914, Verlag von Friedrich Vieweg & Sohn.

Die Schrift bringt neben einer kurzen Darstellung der radioaktiven Messmethoden eine ausführliche Zusammenfassung der Untersuchungen über die Radioaktivität der Gesteine unter besonderer Berücksichtigung der stark radioaktiven Mineralien und der Quellen, besonders der Heilquellen. Die Radioaktivität der Atmosphäre und deren Ursache wird kurz gestreift und die Bedeutung der Radioaktivität der Erdrinde für den Wärmehaushalt unseres Planeten ausführlich erörtert.

W. Marckwald.

Gattermann, L. — „Die Praxis des organischen Chemikers.“ 12. verbesserte Auflage, 368 S. und 45 Abbildungen mit 2 Tabellen. Leipzig 1914, Veit & Co Geb. 8 M.

Die hohe Auflagenziffer des zuerst im Jahre 1894 erschienenen trefflichen Buches, das so vielen Chemikern bei den ersten Arbeiten auf dem Gebiete der analytischen und präparativen organischen Chemie ein zuverlässiger und anregender Führer gewesen ist, spricht unbedingt für die grosse Brauchbarkeit der Gattermannschen Experimentaleinführung in die organische Chemie. Wenn auch in den letzten Jahren nur wenige Präparate neu aufgenommen wurden, so hat doch der praktische und vor allem der ganz vorzügliche theoretische Teil, der den Schülern vor dem mechanischen kochbuchartigen Arbeiten bewahrt, gegenüber früheren Auflagen ständig Ergänzungen und Verbesserungen erfahren. Seit der 10. Auflage ist auch die Dennstedtsche Elementaranalyse aufgenommen und genau beschrieben worden. Zu besonderen Bemerkungen gibt die neue Auflage, welche sicherlich die gleiche Verbreitung wie die früheren finden wird, im übrigen keinen Anlass.

H. Grossmann.

Berichtigung zu „Mineralogische und geologische Chemie“.

In diesem Aufsatz hat sich bedauerlicherweise ein sinnstörender Fehler eingeschlichen. Auf Seite 236, Zeile 15, soll es heissen: „diese Augite nicht im Sinne“ statt „diese Augite im Sinne“.

B. Gossner.

Optisches Drehungsvermögen.

Veröffentlichungen vom 1. Januar 1912 bis 1. Juli 1913.

Von

B. Landau.

Eine technische Neuerung in der für die Bestimmung der optischen Drehung erforderlichen Apparatur gibt C. Beckmann in seiner Mitteilung über einen Polarisationsbrenner aus Porzellan (ZS. f. Elekt., Bd. 18, p. 520) an. Der zur Flammenfärbung dienende Salzstaub wird durch Elektrolyse erzeugt und damit eine Gleichmässigkeit und Helligkeit der Flamme erreicht, die die umständliche Herstellung der Lichtarten mit Hilfe des Spektroskops ersetzt. Für die Exaktheit der Drehungsbestimmungen ist auch das Konstanthalten der Beobachtungstemperatur von besonderer Wichtigkeit. Eine Vorrichtung, die diesem Zwecke dient, beschreibt Emil Abderhalden (ZS. f. phys. Ch., Bd. 84, p. 300—304), der mit dem Polarisationsapparat ein elektrisch heizbares Gefäss verbindet, das die Beobachtungsrohre aufnimmt und sie genau auf der gewünschten Temperatur erhält.

Mehr in physikalischer Beziehung von Interesse sind die Arbeiten, die die magnetische Rotation der Polarisationsebene behandeln. Dass diese allgemeine Erscheinung mit der Konstitution nur in losen Zusammenhang zu bringen ist, zeigt Gustaf Jim Östling, der den Einfluss von drei- und viergliedrigen Kohlenstoffringen, auf Refraktion und Dispersion organischer Verbindungen untersucht (Journ. Chem. Soc. Lond., Bd. 101, p. 457—476). Er kommt dabei zu der für die magnetische Rotation bemerkenswerten Beobachtung, dass die Bildung eines Cyclopropanringes die molekulare magnetische Rotation nicht beeinflusst. Die Zusammenhänge mit der physikalischen Beschaffenheit der untersuchten Substanzen kommen dagegen in den Arbeiten von F. Schwers zum Ausdruck. (Experimentelle Untersuchungen über die magnetische Drehung der binären Mischungen. Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences, p. 719—752, 1912.) Es wird in diesen das Verhältnis zwischen der Änderung der magnetischen Rotation und Dichte binärer Mischungen von Flüssigkeiten mit der Konzentration aufgestellt. Ähnliche Untersuchungen, auf Gase in flüssigem Aggregatzustand übertragen, stellt J. Chauder an, der die magnetische Drehung der Polarisationsebene beim flüssigen Stickstoff und Sauerstoff bestimmt (C. r., Bd. 156, p. 1008—1010).

Es ist dieselbe, wie die Beobachtungen zeigen, proportional der Intensität des Magnetfeldes und der Dicke der durchstrahlten Schicht. Dem Sauerstoff kommt nur eine geringe magnetische Rotation zu. Auch bei Elementen in gasförmigen Zustand werden Bestimmungen über die magnetische Drehung der Polarisationsebene ausgeführt, so für den leuchtenden Wasserstoff von Rudolf Ladenburg in der Abhandlung: „Über die anomale Dispersion und die magnetische Drehung der Polarisationsebene des leuchtenden Wasser-

stoffs, sowie über die Verbreiterung der Spektrallinien“ (Ann. d. Phys. [4], Bd. 38, p. 249—318).

Ebenfalls den Einfluss der optischen Aktivität auf physikalische Eigenschaften der aktiven Substanzen behandeln die Arbeiten über Zusammenhänge der Krystalleigenschaften zum Drehungsvermögen. So zeigen nach den Untersuchungen von O. Moroschkina (Über die Krystallform und die optischen Eigenschaften des apfelsauren Magnesiums. Bull. de l'Acad. d. St. Petersburg, p. 225—230, 1913) die Krystalle des apfelsauren Magnesiums in der Richtung ihrer optischen Achse Rechtsdrehung, während dieselben in wässriger Lösung die Polarisationssebene in der entgegengesetzten Richtung ablenken. Auch bei den optisch aktiven Glykolen aus Phenylmilchsäure (Alex. Mc. Kenzie und Martin Hoffrey, Optisch aktive Glykole aus Phenylmilchsäuren I. Journ. Chem. Soc. Lond., Bd. 103, p. 112—119), die eine starke grüne Triboluminiszenz zeigen, lässt sich ein Zusammenhang zwischen dieser Eigenschaft und ihrer optischen Aktivität nicht nachweisen. Von positivem Ergebnis war dagegen das Suchen nach ähnlichen Zusammenhängen der Krystalleigenschaften bei den Derivaten des Camphers; denn hier ergaben die Parameterumrechnungen enge morphotropische Beziehungen zwischen den Racemverbindungen und den optischen Antipoden (George Jerusalem, Morphologische Beziehungen zwischen Racemverbindungen und ihren optisch-aktiven Komponenten. Journ. Chem. Soc. Lond., Bd. 101, p. 1268—1275).

Eine ausserordentlich grosse Reihe von Arbeiten beschäftigen sich mit der Anwendung von Drehungsbestimmungen für analytische Zwecke und zwar wird neuerdings eine damit in Zusammenhang stehende Erscheinung, die Rotationsdispersion, auch für die qualitative Reinheitsprüfung in Betracht gezogen. Auch in bezug auf die Stoffe, die dieser Art von Analyse zugänglich sind, hat das Gebiet eine grosse Erweiterung erfahren, wie bereits im vorhergehenden Referat (cf. diese Fortschr., Bd. V, p. 241) bei der Bestimmung von Äpfelsäure, Campher und Nikotin gezeigt werden konnte.

Am frühesten angewandt wurde diese quantitative Bestimmungsmethode bei den verschiedenen Zuckerarten. Die Genauigkeit der Resultate ist hier vielfach von der Vorbereitung der meist natürlich erhaltenen Zuckerlösung für die Polarisation, d. h. von der Beseitigung der störenden Stoffe abhängig. So geben Carl Neuberg und Migaku Ishida (Die Bestimmung der Zuckerarten in Naturstoffen. ZS. Ver. Dtsch. Zuckerind., p. 1113—1139, 1911) ein Verfahren an, das den störenden Einfluss optisch aktiver N-haltiger Substanzen durch eine kombinierte Fällung mit 50prozentiger wässriger Mercuriacetatlösung und 25prozentiger Phosphorwolframsäure vor der Polarisation beseitigt. Hierdurch werden etwa vorhandene Phosphatide und Nucleinsäuren beseitigt. Ein ähnliches Verfahren wendet auch Berthold Oppler an (Die Bestimmung des Traubenzuckers im Harn und Blut. ZS. f. phys. Chem., Bd. 75, p. 71—134), das ihm bei Anwendung von Phosphorwolframsäure einen Traubenzuckergehalt bis zu 0,01 % und manchmal sogar bis 0,001 % festzustellen gestattet. Er kommt dadurch zu dem bemerkenswerten Ergebnis, die Lehre vom Traubenzuckergehalt des normalen Blutes in Zweifel zu ziehen. Da enteweisstes Blut nach der Vergärung keine optisch aktiven Substanzen mehr enthält, scheint eine solche Reinigung nicht immer erforderlich zu sein, wie die polarimetrischen Bestimmungen

von Dengo Takahashi zeigen (Bemerkungen zur Zuckerbestimmung im Blute. Biochem. ZS., Bd. 37, p. 30—33).

Durch die verschiedenen Formen, in denen die Zuckerarten sich der Polarisierung darbieten, werden eine Reihe von Modifikationen in den Analysenmethoden erforderlich, wie sie z. B. Pellet, Lemeland und Claassen in den folgenden Arbeiten angegeben haben:

Pellet, H. — „Bestimmung des Zuckers in der Bagasse und im Zuckerrohre. Bestimmung des Wassers in der Bagasse.“ Bull. de l'Assoc., des Chim. d. Sucre et Dist., Bd. 30, p. 305—312, 328—333, 333—334, 335—337.

Lemeland, P. — „Über eine Methode zur direkten polarimetrischen Bestimmung des Rohrzuckers in Gegenwart einiger reduzierender Zucker.“ Bull. de l'Assoc. des Chim. d. Sucre et Dist., Bd. 28, p. 275.

Claassen, Oswald. — „Eine neue Bestimmungsmethode des Zuckers in der Kartoffel.“ Chem.-Ztg., Bd. 36, p. 741—744.

Ebenso wie in der zuletzt angegebenen Arbeit dient auch bei der Raffinosebestimmung im Rohrzucker die Inversionsmethode zur polarimetrischen Bestimmung (F. Strohmmer und O. Fallada, Studien über die Raffinosebestimmung im Rohrzucker nach der Inversionsmethode. Österr.-ung. ZS. f. Zuckerind. u. Landw., Bd. 40, p. 867—888).

Ein Vergleich zwischen der direkten und der Inversionspolarisation hat H. Pellet (Die direkte und Inversionspolarisation von Säften, Sirupen und Melassen. Veränderung des Drehungsvermögens gewisser aktiver Nichtzuckerstoffe. Einfluss der Alkalien und der Wärme, arme Rüben, beladen mit reduzierenden Stoffen. Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucre et Dist., Bd. 29, p. 363—375) zu dem Resultat geführt, dass die direkte Polarisation nicht die direkte Menge des krystallisierenden Zuckers anzeigt.

Für analytische Zwecke von Bedeutung ist eine genaue Bestimmung der Drehungsgrößen für die reinen aktiven Substanzen; dies hat die Mittheilung von B. Tollens (Über das spezifische Drehungsvermögen der Fruktose. ZS. Ver. Dtsch. Zuckerind., p. 360—361, 1912) zum Zweck, wo ein Wert von rund -93° erhalten wird. Auch die schwankenden Werte für das Drehungsvermögen des Glutamins liessen sich durch Reinigung der aktiven Substanz über die Kupferverbindung auf konstante Werte zurückführen (E. Schulz und H. Trier, Über das spezifische Drehungsvermögen des Glutamins, nebst Bemerkungen über glutaminsaures Ammonium. B. B., Bd. 45, p. 257—262). Die Drehungsänderung oder Mutarotation genannte Erscheinung bietet durch ihre Bestimmung für die analytische Untersuchung des Honigs keinen Vorteil (L. Rosenthaler, Über die Mutarotation des Honigs. ZS. f. Unters. Nahrungs- u. Genussmittel, Bd. 22, p. 644—647).

Eine neue Verbindung, die der polarimetrischen Bestimmung zugänglich gemacht wird, ist die Stärke, und zwar werden von verschiedenen Autoren Verfahren angegeben, die sich auf eine ganze Reihe von Stärkearten beziehen.

Die Arbeiten seien hier kurz angegeben, ohne auf die Einzelheiten der Bestimmungsmethoden näher einzugehen.

Bannert, G. — „Polarimetrische Bestimmung der Bananenstärke.“ ZS. f. Unters. v. Nahrungs- u. Genussmittel, Bd. 24, p. 449—452.

Schwarz, E. — „Über die polarimetrische Stärkebestimmung in der Gerste.“ ZS. f. ges. Brauwesen, Bd. 36, p. 85—88.

Lehmann, P. und Schowalter, E. — „Polarimetrische Bestimmung von Stärke in Wurstwaren.“ ZS. f. Unters. v. Nahrungs- u. Genussmittel, Bd. 24, p. 319—327.

Forst, Christian E. G. und Crown, Harry A. — „Eine polarimetrische Methode zur Bestimmung von Stärke in Papier.“ Journ. of Ind. and Engin. Ch., Bd. 5, p. 304, April.

Die quantitative Bestimmung des Camphers mit dem Saccharimeter (cf. diese Fortschr., Bd. V, p. 241) erfährt gleichfalls eine weitere Bearbeitung. Die Lösung des Camphers im Baumwollsaatöl zeigt eine regelmässige, von der Konzentration der Lösung abhängige Änderung des Drehungsvermögens. Hierfür stellt Horace North (Fabrikkontrolle von Campheröl mit dem Saccharimeter. Am. Journ. Pharm. Bd. 83 p. 563—564) graphische Tabellen auf, die im Fabrikationsbetrieb eine einfache Kontrolle der Campheröle gestatten. Dem gleichen Zweck dienen auch die Untersuchungen A. Faucons (Über das Drehungsvermögen des Camphers in Tetrachlorkohlenstofflösung. C. r., Bd. 154), in denen der Einfluss von Temperatur und Konzentration auf die Drehungsgrösse durch Formeln ausgedrückt wird, die nunmehr aus der beobachteten Drehung die Konzentration berechnen lassen.

Zum Schluss seien noch als für diese Art der Analyse geeignet das Glucosamin und das Tannin erwähnt, deren polarimetrische Bestimmung Carl Neuberg und Omer Schewket (Polarimetrische Bestimmungen des Glucosamingehalts von Ovomucoid und Pseudomucin. Biochem. ZS., Bd. 44, p. 491—494) und E. Navassart (Zur optischen Aktivität des Tannins. ZS. f. Chem. u. Ind. d. Koll., Bd. 12, p. 97—99) ermöglichen, von denen der letztere wohl in dieser Absicht den Einfluss der Konzentration auf die optische Drehung des Tannins untersucht.

Ebenso wie zur quantitativen Bestimmung kann die Untersuchung des Drehungsvermögens auch zur qualitativen Prüfung gewisser Verbindungen dienen. So lässt der verfälschte Copaivabalsam sich von dem echten Produkt vermittelt seiner geringeren Drehung unterscheiden (Ernest J. Parry; Copaivabalsam. The Chemist and Druggist, Bd. 80, p. 51), wenn auch der Unterschied nicht erheblich ist. Zur qualitativen Prüfung auf Reinheit optisch aktiver Substanzen kann auch die Bestimmung der Rotationsdispersion dienen. Wie Ernst Deussen angibt (Über eine Methode zur Prüfung der Reinheit optisch-aktiver Verbindungen; zugleich ein Beitrag zur Kenntnis der anomalen Rotationsdispersion. Journ. f. prakt. Ch. [2], Bd. 85, p. 484—488 und Zur Prüfung der Reinheit optisch aktiver Substanzen. 2. Mitteilung. Journ. f. prakt. Ch. [2], Bd. 86, p. 425—429) genügt der Vergleich der für Natrium- und Quecksilberlicht beobachteten Drehungsgrössen, um einen Rückschluss auf die Reinheit der optisch aktiven Substanzen zu gestatten. In seinen Bemerkungen zu diesen Abhandlungen gibt Tschugajew noch eine Erweiterung dieses Anwendungsgebietes an (Bemerkungen zur Abhandlung von Ernst Deussen: Über eine neue Methode zur Prüfung optisch-aktiver Verbindungen; zugleich ein Beitrag zur anomalen Rotationsdispersion. Journ. f. prakt. Ch. (2), Bd. 86, p. 545—556.)

Ein Analogon zur Analyse bietet die Anwendung von Drehungsbestimmungen zu diagnostischen Zwecken bei physiologischen Untersuchungen. Besonderes Interesse erregte hier die Diagnose der Schwangerschaft mittelst der optischen Methode und dem Dialysierverfahren, die Emil Abderhalden und Miki Kiutsi in den biologischen Untersuchungen über die Schwangerschaft angeben (ZS. f. phys. Ch., Bd. 77, p. 249—258). Massgebend für die Diagnose ist der Drehungsunterschied, der beim Zusammenbringen von Placentapepton mit normalem Blutserum und mit dem von

Schwangeren beobachtet wird. Hervorgerufen wird diese Differenz durch Fermente, die diese Blutsera voneinander unterscheiden. Auch zum Feststellen der Blutarten verschiedener Lebewesen bedient sich Abderhalden der optischen Methode. Seine Beobachtungen über das Drehungsvermögen des Blutplasmas und -serums verschiedener Tierarten verschiedenen Alters und Geschlechts führte zu dem Resultat, dass die Säugetierarten und der Mensch ähnliche Drehungsgrößen zeigen. Ein entsprechendes Ergebnis findet auch Pahl Delava (Über das Drehvermögen der Eiweissubstanzen des Hundebloodserums. Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences, p. 35 bis 40, 1912), der nach der Isolierung mit Hilfe von Ammoniumsulfat das Paraglobulin und Serumalbumin des Hundebloods untersucht. Es zeigt sich hierbei, dass das Serumalbumin des Hundebloods von dem des Rinder-, Pferde- und Kaninchenbloods nicht zu unterscheiden ist.

Ebenfalls von physiologischem Interesse ist die verschiedene Wirkung der optischen Antipoden auf den Organismus. So ist, wie Jakob Parnas zeigt (Über das Schicksal der stereoisomeren Milchsäuren im Organismus des normalen Kaninchens. Biochem. ZS., Bd. 38, p. 53—64), die Rechtsmilchsäure für den Organismus des Kaninchens unschädlich und wird fast vollkommen verbrannt. Linksmilchsäure dagegen ist in grossen Dosen toxisch und wird nicht verbrannt, sondern in der Hauptsache ausgeschieden. Racemische Milchsäure wird asymmetrisch angegriffen. Auch die optischen Isomeren des Phenyläthylamins zeigen verschiedene physiologische Wirkung, wie Marro Betti u. Guiseppe Del Rio in ihrer Arbeit über das (α)-p-Methoxyphenyläthylamin angeben, dessen Spaltung ihnen unter Anwendung von Weinsäure gelingt (Gazz. chim. ital., Bd. 42, I, p. 283—288).

Einen Unterschied im physiologischen Verhalten der Weinsäuren behandelt L. Karczag in seinen Untersuchungen über die Gärung der verschiedenen Weinsäuren (Biochem. ZS., Bd. 38, p. 516—518). Die d-Weinsäure zeigt eine relativ kräftigere CO_2 -Entwicklung als die l-Weinsäure, auch die d,l-Weinsäure und die Mesoweinsäure zeigen charakteristische Unterschiede.

Durch eine Reihe von Abhandlungen kommt zum Ausdruck, dass die von jeher gesuchte Beziehung zwischen Drehungsgrösse und chemischer Konstitution der aktiven Verbindung ein recht komplizierter sein muss. Eine Untersuchung, die die hierfür angeführte einfache Guyesche Hypothese zum Scheitern bringt, geben Emil Fischer, Julius Holzapfel und Hans v. Gwinner (Über optisch-aktive Dialkylessigsäuren. Ber. d. dtsh. chem. Ges., Bd. 45, p. 247—257). Bei der Propylisopropylecyanessigsäure genügt der Unterschied von Propyl- und Isopropyl um eine ziemlich starke optische Asymmetrie des Moleküls hervorzubringen. Auch der Strukturunterschied von Butyl und Isobutyl bei der Butylisobutylelessigsäure bewirkt das gleiche. Durch Spaltung der racemischen Propylisobutylelessigsäure liess sich eine rechtsdrehende Säure von $(\alpha)_D^{25} = +9,8^0$ gewinnen, dagegen gelangt man bei der Propylisopropylelessigsäure nur zu einer schwach drehenden Säure.

Um den erwähnten Beziehungen näher zu kommen, wählt Thomas Percy Hilditch homologe Reihen und nimmt als Vergleichswert die Molekularrotation an (Thomas Percy Hilditch, Molekularrotation in normalen homologen Reihen. Teil I. Optisch-aktive Derivate der höheren aliphatischen Alkohole und Säuren. Teil II. Die Menthylester der α -Bromfettsäuren. Journ. Chem. Soc. Lond., Bd. 101, p. 192—202). Es sind drei Fälle

von homologen Reihen zu unterscheiden, in denen die Molekularrotation entweder sehr schnell, oder erst nach einigen Gliedern oder gar nicht konstant wird. In vielen Fällen erreicht die Molekularrotation, d. h. der Wert $[M]_D^{20}$ ohne Rücksicht auf die Anzahl der vorhandenen asymmetrischen C-Atome einen konstanten Wert. In Teil II der Untersuchungen lässt sich der störende Einfluss des mit Restaffinität begabten Br in der α -Stellung der Fettsäurementhylester auf die Konstanz der Molekularrotation deutlich erkennen.

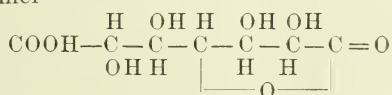
Ähnliche, wenn auch bisweilen widersprechende Resultate erhalten Robert Howson Pickard und Joseph Kenyon (Untersuchungen über die Abhängigkeit des Drehungsvermögens von der chemischen Konstitution. Teil II. Die Rotationen einiger sekundärer Alkohole, welche die Isopropylgruppe enthalten. Teil III. Die Rotation des α -Tetrahydro-2-naphthols und einiger seiner Ester. Journ. Chem. Soc. Lond., Bd. 101, p. 620—638, 1427—1433.)

In der Reihe der Alkohole $R \cdot CH(OH)CH(CH_3)_2$ wobei R die Radikale von Methyl bis Decyl darstellt, erreicht die beim Kochpunkt gemessene Molekularrotation bei $R = C_4H_9$ ein konstantes Maximum von etwa $+29^\circ$. Dagegen konnte diese Beobachtung bei den Reihen der Methylcarbinole und der in Teil II der Untersuchungen erwähnten Ester nicht gemacht werden.

Der Eintritt neuer Gruppen in das aktive Molekül ist oft von einer gesetzmässigen Änderung der Drehungsgrösse begleitet. So wird der Einfluss von Radikalen wie Methyl und Phenyl von H. Rupe untersucht (Untersuchungen über den Einfluss der Konstitution auf das Drehungsvermögen optisch-aktiver Substanzen. IV. Die Methylester der Acetyl- und Benzoylessigsäure und ihrer Abkömmlinge. Lieb. Ann., Bd. 395, p. 87—135. V. Einige Ester des Carvoxims. Lieb. Ann., Bd. 395, p. 136—146).

In allen Fällen ist das Drehungsvermögen der gesättigten, d. h. der Alkylderivate, höher als das der entsprechenden ungesättigten oder Phenyl-derivate. Bei der Untersuchung des Diweinsäuremethylesters zeigt der Eintritt von Halogen denselben Einfluss auf die Drehungsgrösse wie eine Methylgruppe (Percy Faraday Frankland, Sidney R. Carter und Ernest Bryan Adams, Stellungsisomerie und optische Aktivität: Halogen-derivate des Diweinsäuremethylesters. Journ. Chem. Soc. Lond., Bd. 101, p. 2470—2483). Je schwerer der Substituent in m - oder p -Stellung ist, um so grösser ist die Drehung. In o -Stellung wird die Drehung vermindert. In jeder Gruppe besteht die Reihenfolge $p > m > o$. Auch der Einfluss der Temperatur wird untersucht. Auffallende Beziehungen mit der mechanischen Franklandschen Hypothese findet auch William Jackson Pope und Thomas Field Winmill (Die Beziehung zwischen Konstitution und Drehungsvermögen bei Tetrahydrochinaldinderivaten. Journ. Chem. Soc. Lond., Bd. 101, p. 2309—2325, doch erscheinen ihnen Drehung, Lösungszustand und Konstitution viel zu kompliziert, als dass sie durch ein so einfaches Schema erklärt werden könnten. Bemerkenswert ist, dass die Drehung der Salze der aktiven Basen und aktiven Campher- oder Bromcampher-sulfosäuren aus den Drehungen der Chloride und NH_4 -Salze berechnet werden kann, wenn die salzbildenden Komponenten entgegengesetzten Drehungssinn zeigen, während bei gleichem Sinn merkliche Differenzen beobachtet werden (William Jackson Pope und John Read, Racemische und optisch-aktive Oxyhydrindiamine, ihre Salze und Derivate. Journ. Chem. Soc. Lond., Bd. 101, p. 803—813).

Von bedeutendem Einfluss auf die Molekularrotation ist der Übergang der Amino- in die Nitrogruppe bei Aminoessigsäurementhylestern, wobei die Molekularrotation den dreifachen Wert annimmt (Percy Faraday Frankland und Hugh Henry O. Sullivan, Nitrilotriessigsäurementhylester. Journ. Chem. Soc. Lond., Bd. 101, p. 287–289). Den Einfluss der Erweiterung des Moleküls auf das Drehungsvermögen des l-Arabis zeigen C. Paal und Max Kinscher (Synthese 1,1-diaryls substituierter Arabite. Ber., Bd. 44, p. 3543–3555). Bei dem 1,1-Diphenyl-l-arabit, dem 1,1-Dip-tolyl-l-arabit und dem 1,1-Dibenzyl-l-arabit wird eine starke Erhöhung der Aktivität im Vergleich zum gewöhnlichen l-Arabit beobachtet, der nur eine etwa halb so grosse Drehung aufweist. Die Derivate des Diphenylarabis bewirken ausserdem eine Umkehrung der Drehungsrichtung. Eine Anwendung zur Konstitutionsermittlung mit Hilfe von Drehungsbestimmungen gibt Ernest Anderson in seiner Arbeit über die Beziehungen zwischen der Konfiguration und der Drehung der Lactone in der Zucker- und der Saccharinsäurereihe (Journ. Am. Chem. Soc., Bd. 34, p. 51–54. Vgl. diese Fortsch., Bd. V, p. 238). Nach der von Hudson aufgestellten Regel für Lactone der einbasischen Zuckersäure wird für das Lacton der β -pentahydroxylierten Pimelinsäure auf Grund der Drehung von $+68^{\circ}$ die Konstitutionsformel



für richtig erkannt, da die Drehungsrichtung für diese Stellung des Lactonringes bestimmend ist.

Auch die Rotationsdispersion zeigt regelmässige Beziehungen zu der Art der Substituenten, wie die Untersuchungen Tschugajews an einigen Campherderivaten zeigen (Über die Rotationsdispersion einiger Campherderivate. Bull. Soc. Chim. France [4], Bd. 11, p. 718–722).

Ebenso wird eine Anomalie der Rotationsdispersion bei den Triphenylessigestern mit ihrer Konstitution in Zusammenhang gebracht (L. Tschugajew und G. Glinin, Über das Drehungsvermögen einiger aktiver Triphenylessigestern. Ber., Bd. 45, p. 2759–2764.)

Ehe man eine Beziehung zwischen Konstitution und Drehungsgrösse ergründen kann, wird es erforderlich sein, die zahlreichen, man kann sagen äusseren Faktoren, die diese labile Grösse beeinflussen, in gesetzmässige Formen zu bringen. Vornehmlich ist es das Lösungsmittel der aktiven Verbindung, dem derartige Untersuchungen gewidmet werden. Hier sei zunächst die Arbeit von H. Grossmann und F. L. Bloch erwähnt (Studien über Rotationsdispersion und Mutarotation der Zuckerarten in Wasser, Pyridin und Ameisensäure). Es werden Xylose, Rhamnose, Galaktose, Glucose, Fructose, Saccharose, Milhzucker, Maltose und Raffinose untersucht. Die Dispersionskoeffizienten werden in jedem Falle bestimmt und die interessanten Verhältnisse bei der Mutarotation untersucht. Zu den Lösungen in Wasser und Pyridin weist die Ameisensäurelösung meist einen Gegensatz auf. So verläuft z. B. die Mutarotation des Milzhuckers in Ameisensäurelösung umgekehrt wie in wässriger Lösung. Bei der Raffinose zeigt die Lösung in Ameisensäure die Erscheinung der Mutarotation, während diese in der wässrigen und in der Pyridinlösung nicht eintritt.

Den Einfluss des Lösungsmittels auf die Drehung chemisch indifferenter optisch-aktiver Substanzen untersucht Thomas Stewart Patterson und Andrew Mc Millan (Die Einwirkung von Chloral auf Weinsäureäthylester und Äpfelsäureäthylester. Journ. Chem. Soc. Lond., Bd. 101, p. 788—803; cf. diese Fortschr., Bd. IV, p. 32.) Die hier beobachtete Mutarotation findet ihre Erklärung in der aufeinander folgenden Einwirkung auf die Hydroxyle. Durch Isolierung und Beobachtung der Zwischenprodukte lässt sich die Reaktion in die drei Phasen: Addition von Chloral an ein OH, Abspaltung von Alkohol und zweite Addition zerlegen und zwar erfolgen diese Reaktionen mit verschiedenen Geschwindigkeiten. Gesetzmässige Beziehungen zwischen Konstitution und Wirkung des Lösungsmittels, wie sie ähnlich von H. Grossmann und B. Landau (cf. diese Fortschr. Bd. IV, p. 32) beobachtet wurden, behandeln Thomas Stewart Patterson und Elizabeth Findlay Stevenson in ihrer Arbeit: Der Einfluss von Lösungsmitteln auf die Rotation optisch-aktiver Verbindungen. Teil XVII. Die Beziehung zwischen der chemischen Konstitution und dem Einfluss eines Lösungsmittels. Journ. Chem. Soc. Lond., Bd. 101, p. 241—249.

Der Verschluss der wirksamen Gruppen eines Lösungsmittels mit Alkohol- oder Säureradikalen bringt eine Herabminderung seines Einflusses auf die Drehungsgrösse mit sich. Derartige Beobachtungen werden z. B. beim Weinsäurediäthylester und Phenol und Benzylalkohol als Lösungsmittel gemacht. Auch auf eine mit der Drehung in Zusammenhang stehende Erscheinung, die Rotationsdispersion, üben die Lösungsmittel einen Einfluss, der gewisse Analogien zu der Änderung der Lichtabsorption durch dieselben zeigt. So konnte z. B. bei Toluol und Aceton ein vollkommener Parallelismus in dieser Beziehung festgestellt werden (L. Tschugajew und A. Ogorodnikow, Über Rotationsdispersion. IV. Über den Einfluss des Lösungsmittels auf die Lichtabsorption und auf die Rotationsdispersion gefärbter Verbindungen. ZS. f. phys. Ch., Bd. 79, p. 471—486.) Hier seien auch die Untersuchungen H. Volks (Die Rotationsdispersion einiger gefärbter Lactate. Ber., Bd. 45, p. 3744—3748) erwähnt, die einen Beitrag zu der Regel liefern, dass an den Stellen selektiver Lichtabsorption ein Maximum bzw. Minimum der Rotationsdispersion liegt.

Dass die hier beschriebenen Änderungen der Drehungsgrösse doch auf chemische Reaktionen beim Lösungsvorgang, insbesondere auf Komplexbildungen zurückzuführen sind, schliesst C. Bongiovanni aus seinen Beobachtungen, (Über das Drehungsvermögen der Elektrolyte. Gazz. chim. ital., Bd. 42 I, p. 179—185), denn der Zusatz von Elektrolyten mit einem gemeinschaftlichen Ion bewirkt keine Änderung des Drehvermögens. Aus der Untersuchung der Systeme

Kaliumtartrat—Kaliumnitrat,
Chininbisulfat—Kaliumsulfat,
Chininechlorhydrat—Calciumchlorid,
Chininbisulfat—Chinindichlorhydrat

ergibt sich, dass die wenig eingreifenden Änderungen des elektrolytischen Dissoziationsgrades ohne Einfluss auf die Drehungsgrösse sind.

In einem gewissen Widerspruch hierzu stehen die Beobachtungen von Th. Stewart Patterson und Duncan Giddes Anderson (Der Einfluss von Lösungsmitteln auf die Rotation optisch-aktiver Verbindungen. Teil XVIII. Journ. Chem. Soc. Lond., Bd. 101, p. 1833—1840), die einen

Einfluss von anorganischen Salzen auf die Drehung des Weinsäureäthylesters in gelöstem und in homogenem Zustand feststellen. Die Drehung wird durch Salze herabgemindert, durch Thioharnstoff etwas erhöht.

Auch bei den Aminsalzen der Äpfel- und der Camphersäure wird mit Hilfe des Drehungsvermögens festgestellt, dass sie meist nur in alkoholischer Lösung nicht hydrolysiert sind (J. Minguin, Dissoziation der Amino-tartrate, -malate und -camphorate, nachgewiesen durch das Drehungsvermögen. Ann. Chem. et Phys. (8), Bd. 25, p. 145–159).

Auch für die anderen Faktoren, die das Drehungsvermögen beeinflussen, die Temperatur und die Lichtart werden gesetzmässige Beziehungen gesucht, wie in einer Arbeit von Thomas Stewart Patterson zum Ausdruck gebracht wird (Ein Versuch zur Ableitung einer qualitativen Beziehung zwischen Temperatur und Drehung für Licht aller Brechbarkeiten einiger aktiver Stoffe in homogenem und gelöstem Zustand. Journ. Chem. Soc. Lond., Bd. 103, p. 145–177). Die Temperaturrotationskurven der Methyl-, Äthyl- und Isobutylester der Dichloräthylweinsäure zeigen ein Minimum, das durch Nitrobenzol nach tieferen Temperaturen verschoben wird (Thomas Stewart Patterson und Alfred Davidson, Die Methyl-, Äthyl- und Isobutylester der Dichloräthylweinsäure und die Existenz der Minima in ihren Temperaturrotationskurven. Journ. Chem. Soc. Lond., Bd. 101, p. 374–382).

Eine Reihe von Spaltungen von Racemverbindungen wird nach der üblichen Methode durch Zusammenschluss mit optisch aktiven Substanzen ausgeführt. Die Arbeiten seien hier nur kurz zitiert, da ihre Titel genügenden Aufschluss über den Inhalt geben.

Pope, William Jackson und Gibson, Charles Stanley. — „Die Spaltung des Benzoylalanins in seine optisch-aktive Komponenten.“ Journ. Chem. Soc. Lond., Bd. 101, p. 939–945.

(Mit Hilfe von Strichnin ausgeführt.)

Dieselben. — „Die Spaltung des sekundären Butylamins in optisch aktive Komponenten.“ Journ. Chem. Soc. Lond., Bd. 101, p. 1702–1708.

(Spaltung geschieht über das d-a-Bromcampher- π -sulfonat.)

Smith, Lennart. — „Spaltung der Mandelsäure durch Phenyläthylamin in ihre aktiven Komponenten.“ Journ. f. prakt. Ch. (2), Bd. 84, p. 743–744.

Derselbe. — „Über α -Phenyl- α -äthylglykolsäure.“ Journ. f. prakt. Ch. (2), Bd. 84, p. 744–745.

Taylor, Clara Millicent. — „Über das Drehungsvermögen d- und l-Methyläthylphenacylthetinsalze.“ Journ. Chem. Soc. Lond., Bd. 101, p. 1124–1127.

(Spaltungsmittel ist α -Bromcampher- π -sulfosäure.)

Betti, Mario und van Hiften, Jan. — „Über die Zersetzung von racemischen Lephadrinen durch optisch aktive Basen.“ Gazz. chim. ital., Bd. 42 I, p. 316 bis 320.

Venrie, Alex. Mc. — „Konfiguration der stereoisomeren Dibrombernsteinsäuren.“ Journ. Chem. Soc. Lond., Bd. 101, p. 1196–1205.

(Isodibrombernsteinsäure wird durch Spaltung mit Hilfe von Morphinum als d,l-Säure identifiziert.)

Über Spaltung von Racemverbindungen auf physiologischem Wege berichten Emil Abderhalden und Arthur Weil, die künstlich racemisiertes Histidin mit Hefezellen und auch durch Verfütterung an Kaninchen in ihre Komponenten zerlegen (Spaltung des racemischen Histidins in seine optisch-aktiven Komponenten. ZS. f. phys. Ch., Bd. 77, p. 435–453). Im

Zusammenhang hiermit seien auch die Arbeiten Carl Neubergs erwähnt, der durch Fäulnisversuche an synthetisch hergestelltem d-Isoleucin nachweisen konnte, dass natürliches Isoleucin bei der Fäulnis optisch-aktive Capronsäure und optisch-aktive Valeriansäure liefern kann (Über die Herkunft der optisch-aktiven Valeriansäure bei der Eiweissfäulnis. Biochem. ZS., Bd. 37, p. 501—506). Auch die Ansicht, dass das d-Ornithin bei der Fäulnis racemisiert wird, konnte Neuberg widerlegen, dadurch dass er die Fäulnisprodukte in besonders vorsichtiger Weise unter Ausschluss von Erwärmung und Baryt isolierte. (Wird d-Ornithin bei der Fäulnis racemisiert? Biochem. ZS., Bd. 37, p. 507—509.) Substanzen mit einer grösseren Anzahl optisch-isomerer Formen behandeln folgende Autoren, die mit Hilfe geeigneter Methoden die von der Theorie geforderten Formen isolieren.

Scheibler, Hellmuth. — „Über die gegenseitigen genetischen Beziehungen der optisch-aktiven Formen von β,β' -Iminobuttersäure und β -Aminobuttersäure.“ Ber. d. d. chem. Ges., p. 2272—2297.

Thomas, John. — „Die vier stereoisomeren optisch-aktiven α,α' -Dimethyltetrahydrochinoline.“ Journ. Chem. Soc. Lond., Bd. 101, p. 725—734.

Darzens, G. und **Sejourné**. — „Über die Ester der Dichlorbernsteinsäure und ihre Stereoisomeren.“ C. r., Bd. 154, p. 1615.

Holmberg, Bror. — „Über optisch-aktive Dichlorbernsteinsäure.“ Svensk. Vemisk Tidskrift, 1912.

Pickard, Robert Howson und **Littlebury**, William Oswald. — „Die Alkohole der hydroaromatischen und Terpenreihe. Teil II. Die dem optisch-inaktiven Menthon entsprechenden Menthole.“ Journ. Chem. Soc. Lond., Bd. 101, p. 109—127.

Graham, Joseph Ivon. — „Die optische Aktivität von Salzen und Derivaten der d-Campher- β -sulfoäure.“ Journ. Chem. Soc. Lond., Bd. 101, p. 746—758.

Einen Widerspruch mit der Theorie bei Spaltungsversuchen von α - und β -2,5-Dimethylpiperazin und 2-Trimethylentetrahydroisochinoliniumsalzen wird in den folgenden Arbeiten gefunden, die die Unmöglichkeit der Spaltung dartun (William Jackson Pope und John Read, Das Fehlen der optischen Aktivität bei α - und β -2,5-Dimethylpiperazin. Journ. Chem. Soc. Lond., Bd. 101, p. 2325—2332 und Humphrey Owen Jones und Joh. Gunning Moore Dunlop, Die Konfiguration substituierter Ammoniumverbindungen. Journ. Chem. Soc. Lond., Bd. 101, p. 1748—1754).

Wie durch Spaltung von Racemverbindungen gelingt es auch durch asymmetrische Synthese zu optisch-aktiven Substanzen zu gelangen; ein Vorgang, der deswegen besonderes Interesse verlangt, weil er der natürlichen Entstehung der aktiven Substanzen wohl näher kommt. So beschreiben G. Bredig und P. S. Fiske (Durch Katalysatoren bewirkte asymmetrische Synthese. Biochem. ZS., Bd. 46, p. 7—23) die asymmetrische Synthese der optisch-aktiven Mandelsäure mit Hilfe von Emulsin durch die Katalysatoren Chinin und Chinidin aus Blausäure und Benzaldehyd. Einen neuen Fall der asymmetrischen Synthese behandeln auch Emil Erlenmeyer und G. Hilgendorff bei der Reduktion aktiver Phenylbrommilchsäure (Über induzierte molekulare Asymmetrie bei ungesättigten Verbindungen. Biochem. ZS., Bd. 43, p. 445—452). Im Zusammenhang hiermit sei auch die Arbeit von H. J. M. Creighton über die katalytische Zersetzung und optische Aktivierung der Bromcamphercarbonsäure erwähnt (ZS. f. phys. Ch., Bd. 81, p. 543—572).

Der Vorgang der Racemisation aktiver Verbindungen wird durch das Entstehen von Zwischenprodukten näher zu erklären gesucht. So tritt bei Racemisation der Äpfelsäure die Fumarsäure als Zwischenprodukt auf

(Dan Ivor James und Humphrey Owen Jones, Der Mechanismus der Racemisation einiger Oxysäuren durch die Hitze. Journ. Chem. Soc. Lond., Bd. 101, p. 1158—1167).

Auch andere Erscheinungen, wie z. B. die Tautomerie, wurden als Erklärung herangezogen (H. D. Dakin, Die Racemisation von Proteinen und ihren Derivaten als Folge von tautomeren Umwandlungen. (Journ. of Biol. Ch., Bd. 13, p. 357—362. M. Padoa und G. Rotondi, Ein besonderer Fall von Racemie. Atti R. Accad. dei Linc. (5), Bd. 21 II, p. 626—631).

Die Theorie der Racemisation steht in engem Zusammenhang mit dem sehr eifrig bearbeiteten Problem der Waldenschen Umkehrung (cf. diese Fortschr., Bd. V, p. 230—231). Einen neuen Fall dieses interessanten Vorganges beschreibt Emil Fischer und Annibale Moreschi (Zur Kenntnis der Waldenschen Umkehrung. VIII. Verwandlungen der Glutaminsäure. Ber., Bd. 45, p. 2447—2453). Bei der Verwandlung von Glutaminsäure in α -Oxyglutarsäure und anderseits in α -Chlorglutarsäure findet in einem Falle eine Waldensche Umkehrung statt. Dagegen ist der Ersatz von NH_2 in der α -Amino- α -phenylpropionsäure durch OH oder Cl von praktisch vollständiger Racemisation begleitet, was auf das Fehlen eines Wasserstoffatoms am asymmetrischen Kohlenstoffatom zurückgeführt wird (Alex. Mc Kenzie und George William Clough, Versuche über die Waldensche Umkehrung. Teil VIII. α -Amino- α -phenylpropionsäuren. Journ. Chem. Soc. Lond., Bd. 101, p. 390—397). Auch bei den optisch-aktiven Methylphenylcarbinolen tritt nach Bror Holmberg (Über optisch-aktive Methylphenylcarbinole. Ber., Bd. 45, p. 997—1003) bei vorkommendem Konfigurationswechsel Racemisation ein, die mit dem symmetrischen Bau der drei zurückbleibenden Radikale in Zusammenhang stehen dürfte. Je symmetrischer ein Radikal gebaut, desto weniger kann es sich nach bestimmten Richtungen geltend machen und damit dem neu hinzukommenden Radikal den Platz vorschreiben. Partielle Racemisation bei den Substitutionen der α -Methylcarbinole beobachten auch Robert H. Pickard und J. Kenyon (Notiz zur Mitteilung über optisch-aktive Methylphenylcarbinole von Bror Holmberg (Ber., Bd. 45, p. 1592—1593).

Für die theoretische Erklärung der Waldenschen Umkehrung nimmt J. Gadamer (Theorie der Racemisation, Substitution und Waldenschen Umkehrung. Chem.-Ztg., Bd. 36, p. 1327—1328) eine schrittweise Reaktion an, die er als progressive Addition bezeichnet wissen will. Auch nach Bror Holmberg (Zur Kenntnis der Waldenschen Umkehrung. Ber., Bd. 45, p. 1713—1715) erfolgt der Übergang von Monobrombernsteinsäure in Äpfelsäure über ein unbeständiges, nicht isolierbares Lacton, während Georg Senter (Zur Kenntnis der Waldenschen Umkehrung. Ber., Bd. 45, p. 2318 bis 2322) Verbindungen vom Typus der Bromacetylglukolsäure oder der Glykolylglukolsäure annehmen möchte.

Im Nachtrag zu seiner Abhandlung über die Waldensche Umkehrung und den Substitutionsvorgang (Liebig Ann., Bd. 374, p. 86) weist Emil Fischer darauf hin, dass Konfigurationsbestimmungen, die sich aus Substitutionen am asymmetrischen Kohlenstoffatom herleiten, unsicher sind. In einer Besprechung der früher behandelten theoretischen Abhandlungen über die Waldensche Umkehrung (vgl. diese Fortschr., Bd. V, p. 230—231) kommt Einar Biilmann (Über die Waldensche Umkehrung. Lieb. Ann.,

Bd. 388, p. 330—344) zu dem Resultat, dass in der Natur der reagierenden Körper in Übereinstimmung mit Werners Theorie hinlängliche Ursachen für eine verschiedene Wahl des Angriffspunktes vorhanden sind. Werners Hypothese ist nicht allein auf die Vorgänge der Waldenschen Umkehrung anwendbar, sondern auch auf andere Substitutionsvorgänge. Je nachdem von welcher Ebene der Angriff des neuen Radikals stattfindet, tritt eine Konfigurationsänderung ein oder nicht. Eine etwas andere Ansicht über die Wernersche Theorie äussert Emil Fischer (Waldensche Umkehrung und Substitutionsvorgang. II. Lieb. Ann., Bd. 394, p. 350—362), der diese nicht für weit genug hält, und annimmt, dass ausser der Anziehung durch das zentrale Kohlenstoffatom auch die Substituenten und die Raumerfüllung durch diese eine Rolle spielen.

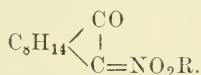
Während bisher immer vom Kohlenstoff als dem asymmetrischen Centralatom die Rede war, sollen nunmehr noch die Arbeiten über die anderen Elemente behandelt werden, die befähigt sind, in Spiegelbildisomeren aufzutreten. Es sind dies zunächst Stickstoff, Phosphor und Arsen. Eine rasche Racemisation derartiger Derivate beobachteten E. Wedekind und F. Ney in ihren Untersuchungen über die Stereoisomerie bei Verbindungen mit asymmetrischem Stickstoff und aktivem asymmetrischem Kohlenstoff. II. (44. Mitteilung über das asymmetrische Stickstoffatom. Ber., Bd. 45, p. 1298—1315). Widersprüche mit der Theorie finden William Jackson Pope und John Read bei ihren erfolglosen Versuchen, die Methyläthylpropylisobutylammoniumsalze zu spalten (Asymmetrische Verbindungen des fünfwertigen Stickstoffs von einfacher Molekularkonstitution. Journ. Chem. Soc., Bd. 101, p. 519—523). Diese Unstimmigkeit sucht Meisenheimer mit der Ungleichwertigkeit der fünf Valenzen am Stickstoff zu erklären. (Lieb. Ann., Bd. 397, p. 273—300.) Bei dem völlig asymmetrischen Phosphoniumsalzen vom Typus $P(R_1R_2R_3R_4)Hg$ gelang infolge experimenteller Schwierigkeiten ebenfalls die Spaltung nicht (E. Wedekind. Über den asymmetrischen Phosphor. I. Ber., Bd. 45, p. 2933—2940). Untersucht wurden das p-Tolyläthylmethylphosphoniumjodid und das p-Tolylphenyläthylbenzylphosphoniumjodid. Negativ verliefen auch die Versuche zur Spaltung quaternärer, asymmetrischer Arsoniumverbindungen, wie die Versuche von Thomas Field Winmill zeigen (Journ. Chem. Soc. Lond., Bd. 101, p. 718—725).

Von besonderem Interesse ist die weitere Ausbildung dieser Klasse von Elementen durch die Untersuchungen A. Werners, deren Anfänge bereits in dem vorhergehenden Referat beschrieben werden konnten. (Vgl. diese Fortschr., Bd. I, p. 234—235.) Über das Kobaltatom liegen nunmehr eine neue Reihe von Beobachtungen vor in den Abhandlungen A. Werner und McCutcheon, A. Werner und Juj. Shibata, A. Werner und G. Tschernoff. Zur Kenntnis des asymmetrischen Kobaltatoms. VI, VII und VIII. Ber., Bd. 45, p. 3281—3287, 3287—3293, 3294—3301.

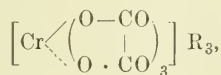
Es werden Oxalo- und Carbonatosalze, auch die Abhängigkeit der Drehung von der Wellenlänge des Lichts untersucht. Eine zusammenfassende Arbeit auf diesem Gebiet gibt Werner in den Arch. Sc. phys. et nat. Genève (4), Bd. 32, p. 457—467, in der die verschiedenen Reihen aktiver Kobaltverbindungen beschrieben werden und auch die Methoden ihrer Spaltung. Die Drehrichtung ist nicht abhängig von einer bestimmten Konfiguration, es können auch Verbindungen mit übereinstimmender Konfiguration

bezüglich ihrer Drehung entgegengesetztes Vorzeichen haben. Die Beständigkeit der optisch-aktiven Verbindungen des Kobalts schwankt in weiten Grenzen. Einzelne sind absolut stabil, wie die Dinitrodiäthylendiaminkobaltsalze, andere ändern ihre Aktivität bereits in wässriger Lösung sehr schnell, eine Erscheinung, die der Mutarotation der organischen Körper entspricht. Bei den Dichlorodiäthylendiaminkobaltsalzen z. B. tritt infolge von Autoracemisation Inaktivität schon nach drei Stunden ein. Bei den Chloronitrodiäthylendiaminkobaltsalzen tritt zunächst Mutarotation ein, dann verschwindet die Drehung unter Autoracemisation.

Als zweites Element, das für derartige Verbindungen geeignet ist, war in dem früheren Referat das Chrom erwähnt. Auch hier liegen neue Arbeiten Werners vor. (Über Spiegelbildisomerie bei Chromverbindungen. II. Ber., Bd. 45, p. 865–869.) Um den Einfluss des Zentralatoms auf das Drehungsvermögen zu untersuchen, ist die Darstellung der analogen optischen Verbindungen erforderlich wie bei dem Kobaltatom. Die Spaltung bereitet infolge der Bildung partieller Racemate Schwierigkeiten, gelingt aber über die Camphernitronate vom Typus

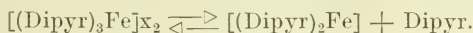


Es konnte festgestellt werden, dass das Drehungsvermögen der Chromsalze niedriger ist als das der entsprechenden Co-Salze. Auch Verbindungen mit aktiven Anionen werden von Werner erhalten. (Über Spiegelbildisomerie von Chromverbindungen. III. Ber., Bd. 45, p. 3061–3070.) Es sind dies Salze der blauen Chromoxalsäure vom Typus



die ein ausserordentlich hohes Drehungsvermögen besitzen, so fand man für das wasserfreie Kaliumsalz $(a)_{\text{gr}} = +1300^\circ$, die höchste Drehung, die bisher bei festen Substanzen beobachtet wurde. Diese Untersuchungen liefern den Nachweis, dass nicht nur Metallammoniake, sondern auch andere anorganische Verbindungen in optischen Isomeren bestehen. Die optische Isomerie wird zu einem wichtigen Hilfsmittel zur Konstitutionsaufklärung anorganischer Verbindungen.

Als neu in dieser Reihe von Elementen kommen das Eisen und das Rhodium hinzu. Beim Eisen sind es die Tri- α -pyridylferroverbindungen $[(\text{Dipyr})_3\text{Fe}]\text{X}_2$, deren Spaltung Werner gelungen ist (Über Spiegelbildisomerie bei Eisenverbindungen. Vorläufige Mitteilung. Ber., Bd. 45, p. 433 bis 436). Mit Hilfe von Ammoniumtartrat erhält man das Tartrat der l-Form und aus diesem andere Salze des l-Tri- α -dipyridyleisens. Das Drehungsvermögen dieser Verbindungen ist sehr gross, doch tritt in wässrigen Lösungen rasch Racemisation ein; nach einer halben Stunde ist das Drehungsvermögen schon unter die Hälfte gefallen. Wahrscheinlich geben die Salze in geringem Betrage α -Dipyridyl ab und stehen dann mit diesem im dynamischen Gleichgewicht.



Auch hier ist das Auftreten der Spiegelbildasymmetrie nicht an das Vorhandensein von Äthylendiamin gebunden und tritt bei Koordinationsverbindungen zweiwertiger Elemente auf.

Die Spiegelbildisomerie bei Rhodiumverbindungen endlich wurde am Triäthylendiaminrhodiumchlorid nachgewiesen. Sowohl die Fällungsmethode mit Natriumcamphernitronat als auch der Umsatz mit weinsaurem Silber führte zu dem gewünschten Resultat. Die aktiven Verbindungen sind sehr beständig, die wässerigen Lösungen können ohne Änderung des Drehungsvermögens eingedampft werden und sind auch Säuren gegenüber beständig. Das Rhodium besitzt einen entgegengesetzten optischen Drehungsfaktor wie das Kobalt und Chrom. Die Übereinstimmung mit den entsprechenden Chromsalzen ist, abgesehen von dem Vorzeichen, eine auffallend grosse. Der Einfluss des Centralatoms auf das Drehungsvermögen ist also auch hier von ausschlaggebender Bedeutung.

Stöchiometrie.

Von

Prof. Dr. Robert Kremann.

I. Halbjahr 1914.

I. Allgemeines.

Anschliessend an seine früheren Ausführungen über die Beziehungen zwischen den Atomgewichten stellt F. H. Loring (Chem. News., Bd. 108, p. 247; cf. diese Fortschr., Bd. VIII, p. 73, 1914) zwei weitere quaternäre Reihen auf:

H = 1,01	Be = 8,90	Cl = 35,45	Ga = 71,33
N = 14,00	Cr = 52,02	Ru = 101,71	Gd = 157,21

Indem Verf. (Chem. News, Bd. 109, p. 143) die Elemente als Gemische von Komponenten ganzzahliger Atomgewichte betrachtet, erhält er die Dezimalbrüche ihrer tatsächlichen Atomgewichte dadurch, dass man eine Rydbergsche Serie (Chem. News, Bd. 99, p. 148) in folgender Weise bildet:

Kupfer		Silber
$63 \times 7 = 441$		$107 \times 7 = 749$
$67 = (63 + 4) \times 1 = 67$		$111 = (107 + 4) \times 2 = 222$
$\frac{441}{67} : 8 = 63,5$		$\frac{749}{222} : 9 = 107,88$
	Gold	
$196 \times 7 = 1372$		
$200 = (196 + 4) \times 3 = 600$		
	$\frac{1372}{600} : 10 = 197,2$	

Im weiteren gibt Verf. (Chem. News, Bd. 109, p. 121—123) ein Schema, das die magnetischen Eigenschaften der Elemente in periodische Beziehungen zueinander bringt. Spekulative Bestrahlungen über die zahlenmässigen Beziehungen der Elemente zueinander stellte Hawksworth Collins (Chem. News, Bd. 108, p. 235—236) an. Nimmt man die Atomgewichte als ganze Zahlen an, so ergibt sich, dass die Maximalvalenzen der Elemente gerade sind, wenn die Atomgewichtswerte gerade ganze Zahlen sind, dass sie ungerade sind, wenn ihre Atomgewichte ungerade ganze Zahlen sind. Eine vorläufige Ausnahme dieser Regel bildet Stickstoff. Nach demselben Autor (Chem. News, Bd. 109, p. 26—28) scheint die Zahl 23, das Atomgewicht des Natriums, eine grosse Rolle als Teil der Atomgewichte vieler anderer Elemente zu spielen. Es ergibt sich nämlich, dass die Differenz der Atomgewichte zweier chemisch verwandter oder mineralogisch zusammengehöriger Elemente (z. B. Cd-Zn, Cs-K, Rb-K, Se-S usw.) häufig ein Multiplum von 23 ist. Auf Grund dieser Tatsachen leitet Verf. „Formeln“ für die Konstitution der Elemente ab (z. B. Cd = Na₂Zn, Cs = Na₄K, Rb = Na₂K, Se = Na₂S usw.). Neben dem Atomgewicht des Natriums scheint auch das des Zirkons 90 in vielen Fällen ein konstanter Bestandteil des Atomgewichtes der Elemente zu sein (z. B. Sn = ZrSi, Ir = ZrRh, Pb = ZrPd, Ra = ZrBa usw.). F. Soddy (Le Radium, Bd. 11, p. 6—8) schlägt zur besseren Berücksichtigung der Änderungen der chemischen Eigenschaften der aufeinander folgenden Elemente eine Anordnung vor, in der die einzelnen Elemente in verschiedenen Raumhöhen angebracht sind. Am tiefsten liegen die negativen Elemente, in einer höheren Schicht sind die neutralen und

in noch höherer die positiven Elemente gelegen. In der Projektion der Raumordnung liegen die chemisch verwandten Elemente einer Gruppe in untereinander parallelen Linien. Die einzelnen Elemente erscheinen durch einen auf und ab steigenden, periodisch symmetrisch verlaufenden Kurvenzug verbunden. Gervaise Le Bas (Phil. Mag. (6), Bd. 27, p. 344—356) führt aus, dass beim Auftragen der Atomvolumina der Elemente nach ihren Atomgewichten die Elemente derselben Valenz auf denselben Kurven liegen. Die Kurve der einwertigen Elemente liegt unter derjenigen der zweiwertigen, diese unter jener der dreiwertigen usw. Das Atomvolumen ist daher nicht nur eine Funktion des Atomgewichtes, sondern auch der Wertigkeit. Andererseits ist das Volumen von der Art der Bindung und von dem Wechsel der Valenz weitgehend unabhängig. Ausser den Eigenschaften der Elemente, von denen bekannt ist, dass sie periodische Funktionen des Atomgewichtes sind, sind dies auch nach Nilxatan Dhar (ZS. f. Elekt., Bd. 19, p. 911 bis 913) die Ionisationswärme und die Temperaturkoeffizienten der Ionenbeweglichkeit. Stellt man die Werte dieser beiden Grössen als Funktionen des Atomgewichtes graphisch dar, so erhält man die bekannten Zickzacklinien. Die den Alkalimetallen entsprechenden Werte stellen in beiden Fällen scharfe Maxima dar. Die Einordnung der Radioelemente in das periodische System bespricht O. Hönigschmid (Österr. Chem.-Ztg (2), Bd. 17, p. 17 bis 18).

2. Gasförmiger Zustand. Dampfdichte. Siedepunkt. Dampfspannung binärer Gemische.

Unter der Annahme, dass die Exponenten der Bertrandschen Formel für die Dampfdrucke verschiedener Flüssigkeiten einander gleich sind, leitet A. Speranski (ZS. f. phys. Ch., Bd. 85, p. 623—631) folgende Gesetzmässigkeit ab:

1. Das Verhältnis der molekularen Verdampfungswärmen von zwei Flüssigkeiten a und b bei Temperaturen, bei welchen beide Flüssigkeiten die gleiche Dampfspannung haben, ist eine konstante Grösse. Es ist

$$\frac{Q_a}{Q_b} = \frac{Q_{a'}}{Q_{b'}}$$

2. Bei Flüssigkeiten, für welche die Gleichung

$$\frac{T_a}{T_b} = \frac{T_{a'}}{T_{b'}}$$

gilt, wo T_a und T_b die Temperaturen der Flüssigkeiten a und b bei der Dampfspannung p_1 und $T_{a'}$ und $T_{b'}$ jene bei der Dampfspannung p_2 bedeuten, sind die Konstanten K der Bertrandschen Formel einander gleich und die Konstanten l stehen in Verhältnis ihrer Siedetemperatur.

3. Bei solchen Flüssigkeiten ist die Troutonsche Regel nicht nur bei 760 mm Hg, sondern auch bei anderen Dampfdrucken anwendbar.
4. Für Flüssigkeiten, für die obige Gleichung nicht gilt, ist eine angenäherte Gleichung:

$$\frac{T_a - T_{a'}}{T_b - T_{b'}} \cdot \frac{T_b \cdot T_{b'}}{T_a \cdot T_{a'}} = \frac{l_b}{l_a} = \text{konst.}$$

zu setzen.

Zur Bestimmung der Dampfdrucke einer Flüssigkeit bei bestimmter Temperatur wird von J. M. Crafts (C. r., Bd. 157, p. 1403—1405) die Formel

$T - T' = (Ta'' - Ta''') C$ vorgeschlagen, in welcher T und T' die Siedepunkte irgendeiner Flüssigkeit unter den Drucken P und P' , Ta'' und Ta''' die einer Bezugsflüssigkeit (Naphthalin, für das Verf. zwischen 80 und 2200 den Siedepunkt genau bestimmt hat) unter denselben Drucken sind. Diese Formel trifft zu für: N_2 , O_2 , SO_2 , CS_2 , Br_2 und Hexan, Benzol, Äthylacetat, Phenol, Anilin, Benzophenon, Quecksilber und Schwefel. Für Wasserstoff, Chlor, Wasser, Äthylalkohol, Isoamylalkohol, Essigsäure und Isobuttersäure trifft diese Formel nicht mehr zu und ist für diese Stoffe umzuändern in: $T - T' = Ta'' - Ta''' C \pm c (t' - t)$. A. Villiers (Ann. Chim. et Phys. (8), Bd. 30, p. 588) bestimmt aus den Dampfmengen, die Quecksilber in verschiedene Gase sendet, die Tension des Quecksilberdampfes zwischen 60 und 100°. Es wurden gefunden:

° Temp.	Hg-Druck in mm in CO_2	° Temp.	Hg-Druck in mm in CO_2	Hg-Druck in mm in H_2
60	0,026	84	0,123	0,124
68	0,043	92	0,193	0,191
76	0,076	100	0,300	0,301

Irving Langmuir (Phys. ZS., Bd. 14, p. 1273—1280) bestimmte den Dampfdruck p von metallischem Wolfram aus der Verdampfungsgeschwindigkeit m im Vakuum. Es ist m gegeben durch:

$$m = \sqrt{\frac{M}{2\pi RT}} \cdot p$$

wo M das Molekulargewicht ist und die Annahme gemacht wird, dass sämtliche auf die Oberfläche des Metalles auftreffenden Moleküle kondensiert und nicht reflektiert werden. Innerhalb des Temperaturintervalls von 700° (zwischen 2440 und 3136°) nimmt die Verdampfungsgeschwindigkeit im Verhältnis von 1 : 15000 zu. Aus diesem Verhältnis werden die Dampfdrucke berechnet. Es ergibt sich:

T (abs.)	
2400°	50×10^{-1} mm
3540°	8×10^{-2} „
5100°	760 „

Die Verdampfungswärme pro Mol. ergibt sich zu 21780 — 1,8 T Cal. Die Verdampfung von Phosphor in Sauerstoff untersuchte M. Centner-szwer (ZS. f. phys. Ch., Bd. 85, p. 99—112). Es ergaben sich folgende Gesichtspunkte: Die Verdampfung des Phosphors in reinem Sauerstoff folgt dem Daltonschen Gesetze. Diejenigen Gase und Dämpfe (Methylalkohol, Äthyljodid usw.), welche die Oxydation des Phosphors verhindern, sind ohne Einfluss auf seine Verdampfung. Die hemmenden Katalysatoren rufen keine dauernde Veränderung des Phosphors herbei. Die Partialdrucke des Phosphors betragen bei 20° in H_2 0,0253 mm, in O_2 0,251 mm, in CO_2 0,312 mm, in Leuchtgas 0,0242 mm, in Luft + Jodbenzol 0,0253 mm. Nach Messungen des Dampfdruckes mit sehr sorgfältig gereinigtem Chlorwasserstoff, von E. Cardoso und A. F. O. Germann (Journ. chim. phys., Bd. 11, 632—636) lässt sich der Dampfdruck p im Temperaturintervall + 10,2 bis + 51,4° durch die Formel $\log p = 1,152048 + 0,010312 (t - 10,2) - 0,000019989 (t - 10,2)$ (Journ. Chem. Soc. Lond., Bd. 105, p. 647—657) im Intervall — 24,4 bis + 10° durch die Formel $\log p = 1,10106 + 0,013277 (t + 24,4) - 0,000039978 (t - 24,4)$ (Journ. Chem. Soc. Lond., Bd. 105, p. 647—657) ausdrücken.

Nach Charles Glyn Egerton (Journ. Chem. Soc. Lond., Bd. 105, p. 647 bis 657) gehorchen die Dampfdrucke von N_2O_4 zwischen -35 und -100° der Kurve $\log p = 14,9166 + 0,0604 T$. C. F. Mündel (ZS. f. phys. Ch., Bd. 85, p. 435–465) ermittelt die Dampfdrucke von Benzol, Chlorbenzol, Brombenzol, Jodbenzol, Hexan, Heptan, Octan, Zinnchlorid, Tetrachlorkohlenstoff, Essigsäure, Äthyläther, Methylalkohol und Propylalkohol bei niedriger Temperatur sowie von festem NH_3 und NO_2 und zeigt, dass die Beobachtungen sich durch die Nernstsche Dampfdruckformel gut ausdrücken lassen. Der Dampfdruck von Nitroglycerin ist nach D. Chiara-viglia und O. M. Corbino (Gazz. chim. ital., Bd. 43 II, p. 390–397) bei 21° kleiner als $\frac{1}{10000}$ mm Hg. Die Dampfdrucke von Na_2CO_3 -Lösungen, die durch Lösen von 1 Mol. Na_2CO_3 in 9 Mol. Wasser hergestellt worden waren, bestimmte A. Gerasimow (Journ. d. russ. phys.-chem. Ges., Bd. 45, p. 1655–1668) bei verschiedenen Temperaturen.

Temp. $^\circ$	33,9	34,5	37,8	56,2	61,0	75,5	76,0	79,7	100,8	101,6
Druck in mm	29,9	30,9	37,9	99,7	125,2	241,0	246,0	288,0	657,3	661,6

Ausgenommen die beiden ersten Werte, gehören dieselben Na_2CO_3 -Lösungen an, die bezüglich des Monohydrates gesättigt waren. Die Messungen des Verf. stimmen sehr gut mit den nach der Bertrandschen Formel

$$P = G \left(\frac{T - \lambda}{T} \right)^{50}$$

berechneten überein, wo $\lambda = 80,293$ $\log G = 8,0684842$ bedeuten. Für kompliziert zusammengesetzte organische Stoffe gilt nach J. C. Thompson (Chem. News, Bd. 108, p. 189–191) für die Beziehung zwischen Siedepunkt und Molekulargewicht allgemein die Formel:

$$T/\varrho_L^{0,235} \times M^{0,5} = n \cdot \text{konst.}$$

wo ϱ_L die Dichte im flüssigen Zustande, M das Molekulargewicht und n konst. ca. 40 beträgt, wenn die Dichte auf 0° bezogen wird. Die früher gegebene einfache Formel $T/\sqrt{\varrho} = n \cdot \text{konst.}$ gilt nur für einfach zusammengesetzte organische Stoffe. Die Siedepunktkurve von Äthyljodid-Äthylalkohol-Mischungen legten Sarat Chandra Jana und Sitendra Nath Sen Gupta (Journ. Amer. Chem. Soc., Bd. 36, p. 115–118) fest. Die Zusammensetzung der konstant siedenden Gemische von Wasser und Äthylacetat, Alkohol und Äthylacetat und der ternären Mischungen Wasser-Äthylacetat-Äthylalkohol bestimmte R. W. Merrimann (Journ. Chem. Soc. Lond., Bd. 103, p. 1790–1816).

Konstant siedende Gemische von Wasser—Äthylacetat:

p^m	25	50	100	300	500	760	1000	1500
$\%_0$ W.	3,60	4,00	4,70	6,56	7,54	8,43	9,04	10,04
Sp.	$-1,89 + 10,01$	23,03	46,81	59,36	70,37	78,17	90,30	

Konstant siedende Gemische von Äthylacetat—Alkohol:

p^m	25	50	100	300	500	760	1000	1200	1500
$\%_0$ Alkoh.	12,81	14,49	16,97	23,22	27,17	30,98	33,86	36,03	39,07
Sp.	$-1,39 + 10,58$	23,72	47,03	60,62	71,81	76,68	85,07	91,86	

Konstant siedende ternäre Gemische:

p^m	25	178,5	503,6	760	1090,8	1446,2
$\%_0$ Ester	92	88,4	84,8	82,6	79,9	77,6
$\%_0$ Alkoh.	4,0	5,6	7,2	8,4	10,6	12,1
Sp.	$-1,40$	$+34,98$	59,42	70,23	80,51	88,96

2a. Zustandsgleichungen und kritische Erscheinungen.

Aus der Anwendung der Quantenhypothese auf die Zustandsgleichung ergibt sich nach Sackur (Ber., Bd. 47, p. 1318—1323), dass beim absoluten Nullpunkt der Druck eines Gases nicht verschwindet — wie es nach dem Boyle-Gay-Lussacschen Gesetz der Fall ist —, sondern einem endlichen Wert zustrebt. In den Gebieten, in denen die Abweichungen vom Gasgesetz noch klein sind, nimmt die Zustandsgleichung die Form

$$P \cdot V = RT \left[1 + \frac{1}{12} \frac{A}{M} \cdot \frac{P^{2/3}}{T^{5/3}} + \frac{1}{10} \left(\frac{A}{M} \right)^{3/4} \cdot \frac{P^{1/2}}{T^{5/4}} \right]$$

an, wo M das Molekulargewicht und A eine für alle Gase universelle, theoretisch berechenbare Konstante ist. Zu dieser Gleichung superponieren sich dann noch die Abweichungen der van der Waalsschen Theorie in Form eines für P linearen Gliedes. Die Kurven, die die Abhängigkeit der Drucke vom Produkt PV bei konstanter Temperatur darstellen, sind konkave Kurven, deren Krümmung um so grösser ist, je kleiner Druck, Temperatur und Molekulargewicht sind. Während diese bei Drucken von 0,07—1 Atmosphäre und Temperaturen bis zum Siedepunkt des Wasserstoffs, bei N_2 und O_2 bei ihren Siedepunkten gemäss der van der Waalsschen Theorie geradlinig sind, beobachtete Verf. bei He und H_2 die oben erwähnte konkave Krümmung, die bei H_2 und seinem Siedepunkt der Theorie entsprechend am grössten war. Sieht man die van der Waalssche Konstante b nicht als Konstante, sondern als eine Funktion der Temperatur an, so lässt sich nach Malcolm Percival Applebey und David Leonard Champmann (Journ. Chem. Soc. Lond., Bd. 105, 734—744) die Verdampfungswärme L nach der Gleichung

$$L = R t \ln \left[(v_2 - b) / (v_1 - b) \right] + R t^2 \left[\frac{1}{(v_1 - b)} - \frac{1}{(v_2 - b)} \right] \frac{db}{dt}$$

berechnen. $\frac{db}{dt}$ erweist sich innerhalb weiter Temperaturgrenzen als konstant.

Um nun b für jede Temperatur finden zu können, muss man ausser dem konstanten Wert von $\frac{db}{dt}$ den Wert von b bei der kritischen Temperatur b_c

kennen. Unter Zugrundelegung des Gesetzes des geradlinigen Durchmessers und der Gleichung von Mills (Journ. of phys. Ch., Bd. 9, p. 402) erhält man für $b_c = v_c - \sqrt{v_c(v_c - v_0)/2}$, worin $v_0 = M/[t_c(q_1 + q_2 - 2q_c)/(t_c - t) + 2q_c]$

ist. Es bedeutet hierin M das Molekulargewicht, q_1 und q_2 die Dichten von Flüssigkeit und Dampf bei t^0 . Die Indices c und o gelten für die kritischen Punkte bzw. für den absoluten Nullpunkt. Für 26 normale Stoffe stimmen

die aus den Werten b_c und $\frac{db}{dt}$ berechneten Verdampfungswärmen mit den experimentellen Daten Youngs (Sc. Proc. Roy. Dublin, Bd. 12, p. 414) überein, während bei assoziierten Stoffen keine Übereinstimmung vorliegt und zwar deshalb, weil für diese Stoffe die oben eingeführte Millsche Gleichung nicht gilt. Die Zustandsbedingungen der Flüssigkeiten und Gase gibt nach A. Wohl (ZS. f. phys. Ch., Bd. 87, p. 1—39) am besten die Gleichung

$$\left(p - \frac{c}{v^3}\right)(v - b) = RT - \frac{a}{v}$$

wieder, deren Konstanten sich eindeutig aus R , T_K und p_K ergeben. a und c sind Temperaturfunktionen, b eine Druckfunktion. Aus dieser Zustandsgleichung leitet Verf. folgende Beziehungen ab:

$$\frac{RT_K}{p_K v_K} = 3,75 \quad v_K = \frac{4}{15} \frac{RT_K}{p_K} \quad b = \frac{1}{4} v_K = \frac{RT}{15 p_K}$$

$$a = 6 v_K^2 \cdot p_K \quad c = 4 v_K^3 \cdot p_K$$

Aus der Gaskonstanten $R = 6,241 \cdot 10^4$ und den kritischen Daten des Fluorbenzols $T_K = 559,55$ und $p_K = 33912$ mm ergibt sich $b = 68,65$, $a = 8,5842 \cdot 10^{12}$ und $c = 8,7943 \cdot 10^{17}$. Ferner bestimmt Verf. die Konstanten des Normalpentans, Isopentans, Äthylalkohols, Kohlendioxyds, Argons, Heliums, Sauerstoffs und Wasserstoffs. Die mittelst dieser Daten berechneten Druckwerte stimmen mit den beobachteten gut überein.

Gay stellte die Beziehungen

$$\frac{V_c}{b} = 3,65 \quad \text{I}$$

$$\text{und} \quad \frac{RT}{\pi b} = 13,84 \quad \text{II}$$

auf. Die Beziehung I gilt (C. r., Bd. 158, p. 34—36) für alle Stoffe, auch für die polymerisiertesten, nur für die schwer zu verflüssigenden Gase gilt $\frac{V_c}{b}$

= 3,95. Die Beziehung II gilt dann, wenn die Stoffe nicht polymerisiert sind. So treten Abweichungen auf bei Aceton, Benzonitril, Wasser und Alkoholen. Auch Chlor scheint polymerisiert zu sein. Daniel Tyrer (Journ. of phys. Ch., Bd. 17, p. 717—736) kombinierte die drei folgenden Beziehungen für die molekulare latente Wärme einer Flüssigkeit lm

$$lm = M(d_L^{1/3} - d_V^{1/3}) \text{ nach Mills*})$$

$$lm = C(d_L^2 - d_V^2) \text{ nach Batschinski-Kleemann*})$$

$$lm = C_1 T \log \frac{d_L}{d_V} \text{ nach Dieterici*})$$

sowie die von ihm gefundene, an Äthylalkohol, Benzol, n-Heptan und Zinntetrachlorid mit Erfolg geprüfte Gleichung:

$$lm = \frac{C_1(T_c - T)^{1/3}}{d_L + d_V}$$

mit verschiedenen Gleichungen für die Oberflächenspannung und leitet die folgenden 12 Beziehungen ab:

$$1. \quad lm = \frac{C_1(T_c - T)^{1/3}}{d_L^{1/3} + d_V^{1/3}}; \quad C_1 = K_1 \cdot T_s^{2/3} d_s^{1/3}$$

$$2. \quad (T_c - T)^{1/3} = \frac{K_2 T_s^{1/3}}{d_s^{2/3}(d_L^{2/3} - d_V^{2/3})}$$

$$3. \quad \frac{\gamma^{1/3}}{l} = C_4 d_L^{1/3}(d_L^{1/3} - d_V^{1/3})$$

$$4. \quad \gamma^{1/3} = C_5 d_L^{2/3}(d_L^{2/3} - d_V^{2/3}); \quad C_5 = \frac{K_5 T_s^{1/3}}{m^{1/3} \cdot d_s^{2/3}}$$

*) Hier bedeuten C , C_1 und M Konstante, d_L und d_V die Dichten von Flüssigkeit und Dampf.

5. $\gamma^{1/3} = C_6 d_L^{1/3} (d_L^{2/3} - d_v^{2/3})$; $C_6 = K_6 \frac{T_s^{1/3}}{m^{1/3} d_s^{2/3}}$
6. $\gamma \frac{d^{2/3}}{l(d_L - d_v)^{2/3}} = K_7$
7. $lm = K_8 T_s \left(d_L - \frac{d_v}{d_s} \right)^{4/3}$
8. $(T_c - T) \frac{d_L}{l(d_L - d_v)^{2/3}} = C_9 = K_9 \frac{m}{d_s^{5/3}}$
9. $\gamma = C_{10} (T_c - T)^{1/3} \frac{(d_L - d_v)^{2/3}}{(d_L - d_v)^{1/3}}$
10. $\gamma = C_{11} (d_L^{1/3} - d_v^{1/3}) (d_L - d_v)^{2/3}$
11. $\gamma = C_{13} (d_L - d_v)^{1/3} T \cdot \log \frac{d_L}{d_v}$
12. $lm = K_{14} \sqrt{T_c(T_c - T)}$

In den Beziehungen bedeuten T die absolute Temperatur, T_c die kritische Temperatur, T_s die Siedetemperatur, d_s die Dichte bei der Siedetemperatur, γ die Oberflächenspannung, $C_1, C_2 \dots$ Konstante, die nicht von der Temperatur, sondern nur von der Natur der Flüssigkeit abhängig, während $K_1 K_2 \dots$ Konstante sind, die von der Temperatur und der Natur der Flüssigkeit unabhängig sind. Bei der Prüfung an einer grösseren Anzahl von Flüssigkeiten ergab sich, dass die Konstante häufig einen deutlichen Gang aufweisen. Maurice Proudhon (Journ. chim. phys., Bd. 11, p. 589—596) führt aus, dass der Brechungsindex beim kritischen Punkt

$$\frac{n_c^2 - 1}{n_c^2 + 2}$$

für alle Stoffe den gleichen Wert haben muss, da einerseits nach der van der Waalsschen Theorie die Moleküle aller Stoffe im kritischen Punkte denselben Bruchteil des kritischen Volumens $V = 3b$ einnehmen, anderseits der Ausdruck für den Brechungsindex den Bruchteil des scheinbar von Molekülen wirklich besetzten Volumens darstellt. Obiger Ausdruck ergibt sich zu 0,0828. Da nach Ph. A. Guye das Molekulargewicht beim kritischen Punkt durch

$$M = 1,8 \frac{n_c^2 + 2}{n_c^2 - 1} d$$

gegeben ist, so ergibt sich im folgenden, dass das Molekulargewicht dem Produkt aus dem kritischen Koeffizienten K_c und der wirklichen kritischen Dichte d_c proportional ist, d. h.: $M = A \cdot K_c \cdot d_c$ ist. Für eine Reihe sich normal verhaltender Stoffe ergibt sich der Mittelwert zu 23,02 für die Konstante A . Anormale Werte von A , wie sie Methylalkohol und Essigsäure zeigen, mit $A = 16,4$, deuten auf Assoziation oder Polymerisation. Für das kritische Volumen lässt sich die Beziehung

$$V_c = K_c \frac{22,41}{M}$$

ableiten. Die übliche Einphasentheorie der kritischen Erscheinung fordert, dass der Meniskus für Gas und Flüssigkeit in einem geschlossenen Rohr nur bei einer Bedingung verschwindet, wenn nämlich die Füllung des Röh-

chens der kritischen Dichte entspricht. Hein und Traube (Phys. ZS., Bd. 15, p. 54—56) haben jedoch das Verschwinden des Meniskus bei CO_2 bei zwei Dichtewerten beobachten können, die sich wie 1 : 1,7 verhalten. Verff. deuten dies vom Standpunkt der Traubeschen Zweiphasentheorie, die im kritischen Zustande die unbegrenzte Mischbarkeit zweier Molekülgattungen, der Gasen und Fluidonen sieht. Sowohl aus den Versuchen mit CO_2 und SO_2 ergibt sich nach P. Hein (ZS. f. phys. Ch., Bd. 86, p. 385 bis 426), dass auch bei reinen Stoffen noch oberhalb der Temperatur, bei welcher der Meniskus verschwindet, Dichteunterschiede vorhanden sind. Die Temperatur, bei der der Meniskus verschwindet, ist nach der Zweiphasentheorie Traubes der Punkt vollständiger gegenseitiger Mischbarkeit zweier Molekülgattungen, der Gasen und Fluidonen. Im Hinblick auf diese Arbeit sei die Leon Schames (Phys. ZS., Bd. 14, p. 1172—1175) erwähnt, der eine reduzierte Zustandsgleichung aufstellte, die gegenüber der van der Waalschen einige Korrektionsglieder enthält und das Auftreten eines zweiten kritischen Punktes fest-flüssig wahrscheinlich macht. John Holmes (Journ. Chem. Soc. Lond., Bd. 103, p. 2147—2166) führt aus, dass zwei Flüssigkeiten mit Molekularsphären gleicher Radien in jedem Verhältnis mischbar sein müssen, wenn chemische Veränderungen ausgeschlossen sind.

Eine Änderung des Verhältnisses der Längen der Radien bedingt zugleich eine Änderung der Dimensionen der Zwischenräume. Die dichteste Lagerung in einem äquimolaren Gemisch tritt dann ein, wenn das Verhältnis der Radien 1,618 : 1 beträgt. An diesem Punkte muss die Grenze liegen, zwischen vollkommener und partieller Mischbarkeit. Nimmt das Verhältnis den Wert 2,414 an, so müssen die Flüssigkeiten vollkommen unmischbar sein. Bei Untersuchung einer Reihe von Gemischen wurde keine Ausnahme von der aufgestellten Theorie gefunden.

3. Ausdehnung und Kompressibilität. Molekularvolumen. Dichte.

Aus der isothermen Kompressibilität β von Flüssigkeiten lässt sich nach D. Tyrer (ZS. f. phys. Ch., Bd. 87, p. 169—181) die Differenz der spezifischen Wärmen bei konstantem Druck und konstantem Volumen ableiten zu:

$$C_p - C_v = \frac{T \left(\frac{dv}{dt} \right)^2}{J_v \beta}$$

Unter der Annahme, dass das Anziehungsgesetz durch die Funktion $\frac{a}{v^2}$ ausdrückbar ist, lässt sich weiterhin die Gleichung

$$\frac{(C_p - C_v) \cdot v^2}{\frac{dv}{dt}} = C = \text{konst.}$$

ableiten. Durch Kombination dieser beiden Gleichungen und Elimination von $C_p - C_v$ ergibt sich nach Verf. (ZS. f. phys. Ch., Bd. 87, p. 182—195) die Beziehung:

$$\beta = \frac{T \left(\frac{dv}{dt} \right)^2}{C_1}$$

die mit der Amagatschen Gleichung identisch ist. Nach Richards und Mathews ist $\beta \gamma^{1/3} = \text{Konst.} = 0,00253$, wenn γ die Oberflächenspannung

bei gewöhnlichem Druck ist. Mit der Temperatur ist diese Konstante durch die empirische Beziehung:

$$\frac{\beta \gamma^{1/3}}{T^{1/3}} = K$$

verbunden. Die Werte von K sind für eine Reihe von Flüssigkeiten — eine Ausnahme bildet nur Wasser — genügend konstant gefunden worden. Die vom Verf. abgeleitete Beziehung zwischen isothermen Kompressibilitätskoeffizienten β und der gesamten latenten Wärme

$$L = \frac{T \left(\frac{dv}{dt} \right)}{J \cdot \beta},$$

die von Lewis schon früher empirisch gefunden wurde, konnte an fünf Flüssigkeiten bestätigt werden. Auch die empirisch abgeleitete Beziehung

$$\frac{\beta (T_c - T)}{v^3} = C,$$

in welcher T_c die absolute kritische Temperatur und C eine von der Natur der Flüssigkeit abhängige Konstante bedeutet, konnte mit Erfolg geprüft werden. Unter der Annahme, dass a und b der van der Waalsschen Gleichung von der Temperatur unabhängig sind, leitet Verf. die Beziehung

$$b = V - \frac{R v \beta}{\frac{dv}{dt}}$$

ab und berechnet b nach derselben für eine Anzahl von Stoffen. Es ergibt sich, dass b angenähert durch die Gleichung

$$b = V_0^{2/3} \cdot V_0^{1/3}$$

gegeben ist, wo V_0 das Molekularvolumen beim absoluten Nullpunkt ist. Setzt man diesen Wert von b in die van der Waalssche Gleichung ein, so ergibt sich für a der Ausdruck

$$\frac{R T V_0^2}{V - V_0^{1/3} \cdot V^{2/3}} - p V^2$$

Die mit Hilfe dieses Ausdruckes gerechneten Werte von a für verschiedene Stoffe ergeben, dass für Temperaturen unterhalb des kritischen Punktes a annähernd konstant ist. Fortsetzend (cf. diese Fortschr., Bd. VIII, p. 577, 1914) leitet Thadeè Pezalski (C. r., Bd. 157, p. 770—773) für den isothermen Kompressibilitätskoeffizienten

$$M = - \frac{1}{v} \cdot \frac{dv}{dp} \quad \text{für Flüssigkeiten die Beziehung: } M = \frac{\alpha}{\beta} \cdot \frac{1}{p}$$

ab, die zu übereinstimmenden Resultaten führt mit der Berechnung nach der Amagatschen Formel. Die Kompressibilitätskoeffizienten des Eises bestimmten Th. W. Richards und Ch. L. Speyers (Journ. Amer. Chem. Soc., Bd. 36. p. 491—494) zwischen 100×987 bis $500 \times 0,987$ Atmosphären bei $-7,03^\circ$ zu 0,000012, also zu etwa $\frac{1}{4}$ des Kompressibilitätskoeffizienten des Wassers bei gleicher korrespondierender Temperatur. Mit wachsendem Druck nimmt die Kompressibilität des Eises nicht merklich ab, hat aber wahrscheinlich einen höheren Temperaturkoeffizienten. Die Volumänderungen beim Mischen zweier Flüssigkeiten bestimmte E. Biron mit O. Morgulewa, N. Nikitin und S. Jakobson (Journ. d. russ. phys.-chem. Ges., Bd. 45, 1985—2002). Es wurden einmal die Kompressionen bei Systemen mit assoziierten Komponenten und bei Systemen, deren Komponenten Verbindungen liefern, untersucht. W. Herz (ZS. f. phys. Ch., Bd. 85, p. 632

bis 638) hat an einem umfassenden Zahlenmaterial die Mendelejewsche Formel

$$V_t = \frac{V_0}{(1 - K_t)}$$

in der Form $D_t = D_0 (1 + K_t)$ geprüft und folgende allgemeine Gesichtspunkte gefunden. In homologen Reihen sinkt die Grösse von K mit steigendem Kohlenstoffgehalt. Isoverbindungen haben einen höheren K -Wert als die normalen Isomeren. Geometrisch isomere Verbindungen haben verschiedene K -Werte. Besonders hervorzuheben ist das stetige Fallen der K -Werte bei Benzol und seinen Halogenderivaten. Je grösser das Atomgewicht des eintretenden Halogens ist, desto kleiner wird K . Dieselbe Reihenfolge wie die Halogensubstanzprodukte des Benzols haben die Halogene selbst. Während die Mendelejewsche Gleichung die Wärmeausdehnung für Wasser nicht exakt wiedergibt, gilt sie nach Verf. (ZS. f. phys. Ch., Bd. 87, p. 63—68) aber für manche wässrige Lösungen, sowie für binäre Gemische zu Nichtelektrolyten. Zahlreiche Bestimmungen liegen vor über die Dichte einzelner Stoffe, Lösungen und binärer Gemische, die zum Teil besonders exakte Messungen darstellen*).

4. Oberflächenenergie. Kapillarercheinungen.

Aus der Kraft, die nötig ist, um eine runde Scheibe von der Oberfläche einer Flüssigkeit loszulösen, berechnet Allan Terzussion (Phil. Mag. [6], Bd. 26, p. 925—934) die Oberflächenspannung von Flüssigkeiten in guter Übereinstimmung mit den nach anderen Methoden erhaltenen Werten. Es ergibt sich bei 15° für

Benzol	29,24 Dyn/cm
Absol. Alkohol	23,11 „
Wasser	73,45 „

W. A. Patrick (ZS. f. phys. Ch., Bd. 86, p. 545—563) bestimmte die Oberflächenspannung von Quecksilber gegen Lösungen von Merkursulfat, Salicylsäure, Pikrinsäure, Neufuchsin, Morphinchlorhydrat und Caffein bei verschiedenen Konzentrationen. Die Oberflächenspannung des Quecksilbers wird durch diese Lösungen in der gegebenen Reihenfolge in immer schwächerem Masse erniedrigt. Die gleiche Reihenfolge zeigt auch die Adsorption aus diesen Lösungen. Nach E. Marchand (Journ. chim. phys., Bd. 11,

*) Sehr genaue Messungen über die Dichte von wässrigen Lösungen von $MgSO_4$, Na_2CO_3 , Na_2Cl , KCl , $LiCl$, NH_4Cl , $ZnSO_4$ im Konzentrationsintervall zwischen 0,0001 n und 0,01 n liegen vor seitens A. B. Lamb und R. Edwin Lee (Journ. Am. Chem. Soc., Bd. 35, p. 1666—1693). Ferner bestimmten die Dichte gesättigter Lösungen der Nitrite von K, Na, Li, Ba und Sr bei verschiedenen Temperaturen Marel Oswald (Ann. Chim. et Phys. [9], Bd. 1, p. 32—112), von Chlorkalciumlösungen verschiedener Konzentrationen bei 15, 16 und 20° Frederick Simeon (Phil. Mag. [6], Bd. 27, p. 95—100), von Gemischen von Äthylacetat und Äthylalkohol, sowie von Lösungen von Äthylacetat in Wasser und von Wasser in Äthylacetat: R. W. Merrimann (Journ. Chem. Soc. Lond., Bd. 103, p. 1774—1789); die Dichte und Ausdehnungskoeffizienten der gesättigten Lösungen von Na_2SO_4 bei verschiedenen Temperaturen bestimmte N. Tschernaj (Journ. d. russ. phys.-chem. Ges., Bd. 46, p. 8—13). Die Dichte der für die Aluminiumdarstellung in Betracht kommenden Schmelzen der binären Systeme Kryolith— SiO_2 , Kryolith—Fluorit und Kryolith—Tonerde, sowie der ternäre Systeme aus Kryolith—Tonerde—Fluorit bestimmten P. Pascal und A. Janniaux (Bull. Soc. Chim. de France [4], Bd. 15, p. 312—321).

p. 573) lässt sich die Temperaturabhängigkeit der Oberflächenspannung von Chlor durch die Gleichung: $a = 21,70 (1 - 0,0077422)$ Dyn/cm wiedergeben. Die Temperaturkoeffizienten der molekularen Oberflächenspannung weisen im Intervall $0-50^{\circ}$ Werte zwischen 2,07–2,14 auf. Chlor stellt also in diesem Temperaturintervall eine normale, nicht assoziierte Flüssigkeit dar. M. Padoa und G. Tabellini (Atti R. Accad. dei Linc. Roma [5]. Bd. 23 I, p. 88–94) untersuchten die Oberflächenspannung von Lösungen von NH_4Cl , CoCl_2 , NaBr , MgCl_2 in HCl . Im letzteren Falle tritt eine starke Verminderung der Eötvösschen Konstanten ein, aus der Verff. auf Bildung von HCl -Hydraten schliessen.

J. Livingston Morgan und Edward Stone (Journ. Am. Chem. Soc., Bd. 35, p. 1505–1524) bestimmen bei einer grossen Zahl (22) organischer Flüssigkeiten das Gewicht fallender Tropfen w und berechnen aus der Beziehung

$$t_c = \frac{w \left(\frac{M}{d} \right)^{2/3}}{K_B} + t_0 + 6^*)$$

die kritische Temperatur t_c . Stoffe, welche bei allen Temperaturen einen konstanten Wert von t_c zeigen, sind nicht assoziiert. Von allen 22 untersuchten Stoffen erwiesen sich nur Acetat, Äthylpropyläther und o-Toluidin nicht assoziiert. Mit G. A. Bole bestimmte Verf. (Journ. Am. Chem. Soc., Bd. 35, p. 1750–1759) die Oberflächenspannung von wässrigen Lösungen von NaCl , KBr , KCl , NH_4Cl , KJ , BaCl_2 , CaCl_2 , NaNO_3 , NH_4NO_3 , $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, Waj , Na_2SO_4 , K_2SO_4 , MgSO_4 , $[\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$, K_3PO_4 , Na_2HPO_4 , KH_2PO_4 , HCl , H_3PO_4 , H_2SO_4 nach der Methode der fallenden Tropfen. Mit Walter W. Mc Kirohan (Journ. Am. Chem. Soc., Bd. 35, p. 1759–1767) wurden in gleicher Weise die Oberflächenspannung der Lösungen von Salzen der Essig-, Wein-, Zitronen-, Ameisen- und Salicylsäure, mit Ph. M. Chazal (Journ. Am. Chem. Soc., Bd. 35, p. 1821–1845) und Benjamin J. Kramer eine Reihe von organischen Stoffen untersucht. Normal erwiesen sich Dipropylketon- und Äpfelsäuredimethylester, Benzonitril, o-m- und p-Tolunitril, Hexan, Äthylmercaptan, Thiophenol, Phenylisothiocyanat und Acetessigsäureäthylester. Assoziiert erwiesen sich Äthylisothiocyanat, Allylisothiocyanat, Malonsäuremethyl- und Äthylester, Dimethylacetessigsäureäthylester, Diäthylacetessigsäureäthylester, Oxalsäureäthylester, Acetonitril, Butyronitril, Valeronitril, Acetylaceton, Zimtsäuremethylester, Zimtsäureäthylester, Phenylhydrazin, Monacetin, Amylsuscinat, Ameisensäureamylester, Isoamylbuttersäureester, Amylstearinsäureester, Isobutylvalerat, Isoamyltrichloracetat, Butyryläpfelsäurediäthylester, Milchsäureäthylester, Benzoylmilchsäureäthylester, Önanthyläpfelsäurediäthylester, Caprylläpfelsäurediäthylester, Pelargonyläpfelsäurediäthylester, Caprylläpfelsäurediäthylester, Phthalsäurediäthylester, Phthalsäurediamylester, Diamylsuscinat, Diamylmalonsäureester, Chlorfumarsäuredimethylester, Chlorfumarsäurediäthylester, Chlorfumarsäurediamylester, Diäthylsulfit $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{SO}$, Ameisensäureäthylester, Äpfelsäurediäthylester. Auch die Oberflächenspannung wässriger Lösungen von Äthyl-, Methyl- und Amylalkoholen und von Essigsäure und Ameisensäure untersuchte Verf. mit Marks Neidle (Journ. Am. Chem. Soc., Bd. 35, p. 1856

*) d = Dichte der Flüssigkeit bei der Temperatur t_0 , M das Formelgewicht der Substanz.

bis 1865) und konnte die von Duclaux aufgestellte Beziehung bestätigen, nach der das Verhältnis der Konzentration jedes der beiden Homologen, welche in den Lösungen dieselben Oberflächenspannungen entwickeln, konstant ist. Werden assoziierte Flüssigkeiten gemischt, so ist die Oberflächenspannung der Mischung nicht gleich dem Mittel aus den beiden Einzeloberflächenspannungen, wie es der Fall zu sein scheint bei den nicht assoziierten Flüssigkeiten. Gelegentlich der Bestimmung der Oberflächenspannung verschieden konzentrierter wässriger Lösungen von CaCl_2 , NaCrO_4 bei 30° , von Na_2SO_3 bei 40° und von $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ bei 45° durch Livingston Morgan und Edward Schramm (Journ. Am. Chem. Soc., Bd. 35, p. 1845 bis 1856) konnten die Verff. beobachten, dass sich übersättigte Lösungen hinsichtlich der Oberflächenspannung genau so wie gewöhnliche Lösungen verhalten. Die Oberflächenspannung stieg in allen untersuchten Fällen konvex zur Konzentrationsachse mit steigender Konzentration an. Untersuchungen über die Oberflächenspannung von Gemischen liegen auch seitens Ralph Palliser Worley (Journ. Chem. Soc. Lond., Bd. 105, p. 260—272 u. 273—282) vor. Von teilweise mischbaren Flüssigkeiten wurden untersucht: Wasser-Anilin, Wasser-Phenol und Wasser-Isobutylalkohol. In verdünnten Lösungen von Anilin in Wasser fällt bei steigender Temperatur die Oberflächenspannung aber langsamer als die des Wassers; bei stärker konzentrierten Lösungen ist diese Abnahme deutlich geringer, bei fast gesättigten Lösungen steigt sie. Lösungen von Phenol und Wasser zeigen ein gleiches Verhalten, während bei Isobutylalkohol kaum ein Anzeichen für eine Erhöhung der abnorm niedrigen Oberflächenspannung der wässrigen Lösung bei steigender Temperatur zu erkennen ist, was sich durch die mit steigender Temperatur abnehmende Löslichkeit des Isobutylalkohols in Wasser erklärt. Dass zwischen Löslichkeit und Oberflächenspannung ein enger Zusammenhang besteht, ergibt sich auch daraus, dass Kochsalz die Löslichkeit von Anilin in Wasser und gleichzeitig die Oberflächenspannung der wässrigen Lösung stark herabsetzt. In Gemischen von vollkommen mischbaren Flüssigkeiten ergibt sich ein deutlicher Zusammenhang mit dem Dampfdruck, der sich folgendermassen präzisieren lässt: Wenn bei bestimmter Temperatur die Dampfdrucke der Gemische zweier Flüssigkeiten mit den nach der Mischungsregel in molekularen Verhältnissen berechneten übereinstimmen, so stimmt bei derselben Temperatur die Oberflächenspannung der Gemische mit der nach $O = V_1O_1 + V_2O_2$ berechneten überein, wenn V_1 und V_2 die Volumina der Flüssigkeiten in den Mischungen und O_1 und O_2 die Oberflächenspannung der reinen Flüssigkeiten sind. Dies ist z. B. der Fall im System Benzol-Äthylenchlorid. Sind die Dampfdrucke grösser als die berechneten, sind die Oberflächenspannungen kleiner als die berechneten (z. B. Aceton—Kohlenstoffdisulfid), sind sie kleiner, sind die Oberflächenspannungen grösser als die berechneten (z. B. Pyridin—Essigsäure).

5. Innere Reibung (Fluidität).

Hans Vogel (Ann. d. Phys., [4], Bd. 43, p. 1235—1272) untersuchte die innere Reibung einer grösseren Zahl von Gasen bei möglichst tiefer Temperatur (bis zu -252°). Es ergab sich, dass die von Sutherland für die Temperaturabhängigkeit der inneren Reibung der Gase aufgestellte Formel

$$\eta \sim \frac{T^{\frac{1}{2}}}{1 + \frac{T}{T_0}}$$

in einem grossen Temperaturbereich nicht genügt. Die bei nicht zu tiefen Temperaturen gültigen Werte von C stehen mit dem Siedepunkt T_s der betreffenden Stoffe in der einfachen Beziehung $C = 1,47 T_s$.

Den Einfluss hoher Drucke bis zu 3000 kg/qcm auf die innere Reibung von Flüssigkeiten untersuchte O. Faust (ZS. f. allg. Ch., Bd. 86, p. 479 bis 495 und Nachr. d. Kgl. Ges. d. Wiss., Göttingen, 1913, p. 489—508). Bei allen drei untersuchten Stoffen: Äthyläther, Schwefelkohlenstoff und Äthylalkohol nimmt die innere Reibung bis zu Drucken von ca. 1500 kg nahezu linear mit dem Druck zu; bei höheren Drucken stärker. Aus den Versuchen des Verf. scheint hervorzugehen, dass in Gebieten kleiner Volumina, in denen nach Tammann die Molekularattraktion konstant ist, die innere Reibung einem Verhalten zustrebt, das sich durch eine einfache lineare Funktion des Volumens ausdrücken lässt und dass die Fläche, die die Abhängigkeit der inneren Reibung vom Druck und Volumen darstellt, bei hohen Drucken eine Ebene wird; doch gilt dies scheinbar nur für normale, nicht assoziierte Flüssigkeiten; denn während Äther diesem Verhalten schon bei etwa 1000 kg, CS_2 bei etwa 1500 kg zustrebt, zeigt Alkohol dieses Verhalten nicht.

M. Rothmann (Pflügers Arch. d. Phys., Bd. 155, p. 318—348) führt aus, dass das Poiseuillesche Gesetz für Suspensionsflüssigkeit in Blut keine Geltung hat, sondern dass vielmehr der Viskositätskoeffizient der Suspensionen eine vom treibenden Druck und dem Quotienten aus Körnchengrösse und Kapillardurchmesser abhängige Grösse ist, es sei denn, dass der Wert dieses Quotienten klein und zugleich die relative Zahl der Körperchen gering ist. Malcolm Percival Applebey (Journ. Chem. Soc. Lond., Bd. 103, p. 2167—2171) betont, dass die Bestimmung der absoluten Viskosität wenig Wert hat und schwieriger genau zu bestimmen ist, als die relative Viskosität. A. E. Dunstan, F. B. Thole und Percy Benson (Journ. Chem. Soc. Lond., Bd. 105, p. 782—795) setzen ihre Untersuchungen über die Beziehungen zwischen Viskosität und chemischer Konstitution fort. Verff. untersuchten zur Prüfung der additiven Natur des Logarithmus der Viskosität mehrere lange homologe Reihen von Estern verschiedener Säuren und Alkohole. In den Reihen der Alkohole mit mehr als drei Kohlenstoffmolekülen zeigen die Anfangsglieder der Reihe gewöhnlich einen zu hohen, die höchsten Glieder einen zu niedrigen Wert für den Logarithmus der Viskosität. Aber abgesehen von diesen Ausnahmen liegen die Werte $\log \eta$ von 52 Estern auf 5 geraden Linien. In bezug auf die innere Reibung von Lösungen (binärer Systeme) ist die Arbeit von A. Ssachanow und N. Rjachowski (Journ. d. russ. phys.-chem. Ges., Bd. 46, p. 78—88 u. ZS. f. phys. Ch., Bd. 86, p. 529—537) zu erwähnen. Verff. weisen darauf hin, dass die Additivität der inneren Reibung, wenn man versucht, sie durch die Formel

$$\eta = \eta_1 \frac{100-x}{100} + \eta_2 \frac{x}{100}$$

auszudrücken, nicht zutrifft, indem die Kurven der inneren Reibung hyperbolische Kurven darstellen und Abweichungen bis 35 und 40% von dem additiven Verhalten zu beobachten sind. Das Auftreten von Minima von Viskositäten steht oft in keinerlei Zusammenhang mit der Depolymerisation der Komponenten, indem solche auch bei ganz unpolymersierten Komponenten auftreten. Ebenso wenig wie die Viskosität sei auch die Fluidität keine lineare Funktion der Zusammensetzung. Verff. schlagen für normale Komponenten und normales Verhalten die Formel:

$$\eta = \eta_1 \left(\frac{100-x}{10} \right)^2 + \eta_2 \left(\frac{x}{100} \right)^2 + n \sqrt{\eta_1 \eta_2} \cdot \frac{(100-x)x}{100^2}$$

vor, wo n den Wert 2 hat. Sind die Komponenten polymerisiert, kommen bedeutende regelmässige Abweichungen von obiger Gleichung zum Vorschein. Die Viscositäten (und Leitfähigkeit) von Rubidiums Salzen in verschiedenen Aceton-Wassergemischen untersuchten P. B. Davis, H. Hughes und H. C. Jones (ZS. f. phys. Ch., Bd. 85, p. 513–552). Die Viscosität aller Gemische mit einem höheren Gehalt an Aceton wird durch Zusatz von Rubidiums Salzen erhöht. Verff. erklären ihre Resultate mit der Möglichkeit von Solvatbildung auch bei den Rubidiums Salzen. Aus Versuchen von W. Herz (ZS. f. anorg. Ch., Bd. 86, p. 338–340) geht hervor, dass die innere Reibung von wässrigen Kaliumchlorid, -bromid- und -jodidlösungen bei mittlerer Konzentration durch ein Minimum geht*). Die Viscosität von wässrigen Lösungen von Rohrzucker, Glucose und Fructose bestimmt Ch. Wilfried Roberts Powell (Journ. Chem. Soc. Lond., Bd. 105, p. 1–23). Die Abhängigkeit der absoluten Viscosität von der Temperatur folgt der Poisenelischen Gleichung $\eta_t = \eta_0 / (1 + at + \beta t^2)$, wo a und β zwei von der Konzentration abhängige Konstanten bedeuten. Der Zusammenhang zwischen Viscosität und Konzentration x lässt sich durch die Gleichung: $\eta_x = A^x$ wiedergeben, wenn x in Gramm auf 100 g Wasser ausgedrückt ist. $\log A$ ist für Rohrzucker 0,1000, für Glucose 0,0970 und für Fructose 0,0930**).

Die Viscosität von Lösungen von Eier- und Pferdeserumalbumin untersuchten H. Chrek und E. Lubrzynska (Biochem. Journ., Bd. 8, p. 59 bis 69). Mit steigender Proteinkonzentration steigt die Viscosität anfangs langsam, dann aber rasch. Wird *et. par.* die Viscosität des Wassers = 1 gesetzt, erhält man für eine 10prozentige Proteinlösung den Wert 2, für eine 28,2prozentige Lösung von Eialbumin den Wert 10,0, für eine 20,7prozentige Lösung von Pferdeserumalbumin einen Wert von 7,54.

6. Krystallinischer Zustand. (Krystallisationsgeschwindigkeit Flüssige Krystalle.)

Aus Versuchen von Paul Gaubert (C. r., Bd. 157, p. 1446–1448) geht hervor, dass bei Zusatz einer optisch-aktiven Substanz zu einem negativ stark und doppelt brechenden Körper, wie dem Cyanbenzalamino cinnamat, die Doppelbrechung nicht immer wächst, wie bisher angenommen wurde, sondern sich auch verringern kann.

Ein anormales Verhalten der linearen Krystallisationsgeschwindigkeit, das dadurch charakterisiert ist, dass die Krystallisationsgeschwindigkeit nicht anfänglich mit wachsender Unterkühlung steigt, dann eine gewisse Zeit konstant bleibt und schliesslich assymptotisch sinkt (normale Kg), sondern das stationäre Gebiet fehlt, und nur ein Maximum erreicht wird, oder nur ein Steigen der Krystallisationsgeschwindigkeit beobachtet wird, führt Tammann auf polymorphe Erscheinungen zurück. Stoffe mit anormaler

*) Die Viskosität von Chlorkalziumlösungen verschiedener Konzentrationen bei 15 und 20° bestimmte Frederik Simeon (Phil. Mag. [6], Bd. 27, p. 95–100), von NaCl und CaCl₂-Lösungen verschiedener Konzentrationen W. J. Walker (Phil. Mag. [6], Bd. 27, p. 288–297).

**) Die innere Reibung η von Glycerin-Wassergemischen bestimmte Carl Seelis (ZS. f. phys. Ch., Bd. 86, p. 682–739) nach dem Prinzip des Hin- und Herströmens unter konstanten Drucken.

Krystallisationsgeschwindigkeit sollten also Temperaturkoeffizienten der molekularen Oberflächenenergie zeigen, die kleiner als 2 sind. Mit Hilfe von Messungen der Oberflächenspannung bzw. der inneren Reibung an Benzophenon, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, Erythrit, Acetanilid, Dinitrophenol, m-Chlornitrobenzol, m-Bromnitrobenzol und $\text{Fe}_2(\text{NO}_3)_6 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ zeigt K. Grinakowski (Journ. d. russ. phys.-chem. Ges., Bd. 45, p. 1210—1248), dass die Tamman'sche Erklärung nicht immer zutreffend ist, indem anormale Krystallisationsgeschwindigkeit sowohl assoziierte wie normale Stoffe zeigen; Verf. stellt es als möglich hin, dass die Anomalien der Krystallisationsgeschwindigkeit durch äusserst geringe Spuren von Verunreinigungen bedingt sind, welche die Umwandlung monotroper Formen in enantiotrope wie auch die Umwandlung der verschiedenen Krystallformen ineinander beschleunigen. Aus Versuchen von J. D. Starinkewitsch und G. Tammann (ZS. f. phys. Ch., Bd. 85, p. 573—578) geht hervor, dass Stoffe, die grosse Neigung zur Unterkühlung besitzen, sich aus dem Dampf in Form von Glas kondensieren lassen (Betol, Narkotin, Papaverin), während Stoffe mit geringer Neigung zur Unterkühlung (Naphthalin, Campher, Borneol) nur in Form von Krystallen kondensiert werden konnten. Allgemein kann also gesagt werden, dass, wenn das spontane Krystallisationsvermögen eines flüssigen Stoffes gering ist, es auch im dampfförmigen Zustand gering sein wird, und umgekehrt. Versuche von A. Schubnikow (Bull. Akad. St. Petersburg [6], p. 817—828, 1913) über den Einfluss des Übersättigungsgrades der Lösung auf die äussere Form der aus diesen Lösungen sich ausscheidenden Alaunkrystalle ergaben die Richtigkeit der von Johnson (Wachstum u. Auflösung der Krystalle, Leipzig, 1910) ausgesprochenen Ansicht, dass die Form der Krystalle von der Übersättigung abhängig ist. Aus stark übersättigten Lösungen werden auffallend regelmässige, aber nicht homogene Krystalle (mit Einschluss von Mutterlauge) erhalten, dagegen aus weniger übersättigten Lösungen sehr homogene, durchsichtige, aber asymmetrische Krystalle. A. Ritzel (ZS. f. phys. Ch., Bd. 86, p. 106—108) betont, dass zwei Krystallflächen auch abgesehen vom Einfluss der Oberflächenspannung verschieden löslich sein können. Die Curiesche Theorie berücksichtigt diese Tatsache nicht und ist daher ungenau. Verf. (ZS. f. Kryst., Bd. 49, p. 152) hatte früher gefunden, dass der Unterschied der Löslichkeit zwischen einer Würfel- und einer Oktaederfläche des Steinsalzes in einer harnstoffhaltigen Lösung ca. 0,4% beträgt. Le Blanc und G. Elissatow (Ber. d. Kgl. sächs. Ges. d. Wiss., math.-phys. Kl., Bd. 65, p. 199—209) beobachteten, dass wohl die Oktaederflächen in nicht gesättigten Lösungen die grössere Lösungsgeschwindigkeit haben als die Würfelflächen. Doch sei hiermit noch nicht erwiesen, dass die Unterschiede in der Lösungsgeschwindigkeit tatsächlich auf eine verschiedene Löslichkeit der verschiedenen Krystallflächen zurückgeführt werden muss. Liegt eine solche vor, ist der Löslichkeitsunterschied keinesfalls so gross, wie Ritzel es angibt. In der Wachstumsgeschwindigkeit aus übersättigten Lösungen wurde kein Unterschied beobachtet. J. Lebrun (Bull. acad. Roy. belg. Cl. d. sc., p. 953—979, 1913) untersuchte die Verschiedenheit der Auflösungsgeschwindigkeit von Salzen an einzelnen Krystallflächen ein und desselben Krystalles. Bei NaNO_3 stehen die Auflösungsgeschwindigkeiten bei 25° für die Krystallflächen $(10\bar{1}1)$ (0001) und $(\bar{1}2\bar{1}0)$ im Verhältnis 11,8 : 10,8 : 10,7. Bei Magnesiumsulfatheptahydrat ergab sich die Auflösungsgeschwindigkeit für die verschiedenen Flächen als fast gleich. Bei

der Auflösung von Quarz in Flussäure zweier verschiedener Konzentrationen betrug das Verhältnis der Auflösungsgeschwindigkeit an den verschiedenen Flächen (0001):(11 $\bar{2}$ 0):(10 $\bar{1}$ 0):(10 $\bar{1}$ 0) 7,2:1,15:1,17:0,97 bzw. 18,76:4,37:4,41:37. Zur Erklärung dieser Unterschiede wird die Berthoudsche Theorie herangezogen. Während bei Bestimmung der Auflösungsgeschwindigkeit von Kaliumdichromat nach der Gleichung

$$\frac{dx}{dt} = K \cdot O \cdot (C - c),$$

(O = die freie Fläche des Krystalls) bei 35,03° konstante Werte für die Auflösungskonstante gefunden wurde, was den Vorgang als einen Diffusionsvorgang charakterisierte, zeigten die Wachstumskonstanten dagegen einen starken Gang. Nach O. Lehmann (Phys. ZS., Bd. 14, p. 1129—1134) kommen den flüssigen Krystallen keine Raumgitteranordnung, wohl aber eine Orientierung der Moleküle zu. Durch Quellung, d. h. durch Eindringen von Wasser und anderer Lösungsmittel in Kapillarröhren, die mit flüssigen Krystallen gefüllt sind, erhält man die sog. Myelinformen. Zylinder mit halbkugelförmigen, gerundeten Enden und radialer Anordnung der Molekularachsen. Der Wassereintritt z. B. bei Ammoniumoleat erfolgt nicht durch Diffusion, sondern unter Bildung eines wasserreichen Hydrates. Mit der Entstehung dieser Myelinformen hängt eine mit grosser Schnelligkeit wellenartig fortschreitende Änderung der Struktur zusammen, welche man häufig auf der Basis konischer Störungen bei Krystalltropfen beobachtet. Diese Myelinformen von Ammoniumoleat, die oberhalb des Schmelzpunktes von -4° aus kontinuierlich gekrümmten Faden bestehen, gehen nach O. Lehmann (C. r., Bd. 158, p. 389—393) unterhalb desselben in geradlinige Stäbchen über, die miteinander veränderliche Winkel bilden. Der Vorgang ist beliebig oft umkehrbar. Ähnliche Erscheinungen werden mit Protagon erhalten. Gegenüber O. Lehmann, der die Zweiachsigkeit von flüssigen Krystalltropfen des p-Azoxyphenetrens behauptet, vertritt D. Vorländer (Phys. ZS., Bd. 15, p. 141—145) die Ansicht, dass es sich hier um optisch einachsige Krystalle handelt, und dass die von Lehmann beobachteten Erscheinungen sich grösstenteils durch zirkular polarisierende Zusätze von Zucker oder Kolophonium erklären. Nach D. Vorländer und F. Jancke (ZS. f. phys. Ch., Bd. 85, p. 691—696) hat die racemische Form des p-Anisalamino- α -methylzimmtsäure-v-amylester nur eine flüssige Phase gegenüber zweiflüssigen Phasen der rechtsdrehenden Form. p-Äthoxybenzalamino- α -methylzimmtsäure-x-amylester zeigt sowohl im racemischen als im aktiven Zustande zwei krystallisch flüssige Phasen. Die Übergangspunkte liegen bei 88 und 101°, bei der racemischen Form, bei 86 und 100° bei der aktiven Form. Über die Brechungsindices von flüssigen Krystallen berichtet Paul Gaubert (Bull. Soc. France Mineral, Bd. 36, p. 174—210).

7. Osmotischer Druck. Osmotische Methoden der Molekulargewichtsbestimmung.

William Robert Bousfield (Proc. Roy. Soc. Lond., A., Bd. 90, p. 41—45) leitet die bekannte Beziehung zwischen Dampfdruck und osmotischem Druck unter der Annahme ab, dass Wasser aus einem Gemisch von Eismolekülen (H₂O)₃, Dihydrat (H₂O)₂ und Dampf molekülen (H₂O) besteht und der Dampfdruck eng mit der Zahl der vorhandenen H₂O-Moleküle im Wasser zusammenhängt, sowie dass letzteren (Phil. Trans. A., Bd. 204, p. 283)

ein grosser Raum zur Verfügung steht, in dem sie sonst angenähert sich verhalten wie ein ideales Gas. Eine weitere notwendige Bedingung ist die, dass der molekulare Zwischenraum in 1 l Lösung bei 15° unter dem Dampfdruck der Lösung ca. 66 cm beträgt. Die grosse Empfindlichkeit der Eismoleküle gegen Druckänderungen stört sowohl Messungen unter Bedingungen, unter denen sie zu merklicher Menge vorhanden sind. E. Corne und G. Urbain (Ann. Chim. et Phys. [8], Bd. 29) haben früher auf kryoskopischem Wege die Umsetzungen vollständig verlaufender Reaktionen untersucht. In Fortsetzung dieser Arbeit werden nun (C. r., Bd. 158, p. 1118—1121) einige unvollständig sich abspielenden Vorgänge untersucht, zur Entscheidung der Frage, ob zwei Salze in wässriger Lösung Doppelsalze liefern. Es werden gleichmolare Lösungen der betreffenden Salze x bzw. $100-x$ cm³ zusammengegossen und der Gefrierpunkt bestimmt. Das Maximum der Abweichung der Gefrierpunktsdepression von der nach der Mischungsregel bestimmten, entspricht der Zusammensetzung des Doppelsalzes. Nach den Versuchsergebnissen des Verf. bildet Cadmiumjodid mit den Jodiden von NH_4 , Na und Jodwasserstoffsäure, sowie Cadmiumbromid mit KBr, NH_4Br , NaBr und HBr in wässrigen Lösungen Doppelsalze im Verhältnis 1 : 2, während Cadmiumchlorid mit HCl, NH_4Cl und NaCl solche im Verhältnis 1 : 1 bildet. W. Isbekow (ZS. f. anorg. Ch., Bd. 84, p. 24—30 und Journ. d. russ. phys.-chem. Ges., Bd. 45, p. 1792—1798) untersuchte in geschlossenen Gefässen die Gefrierpunktsdepression von AlBr_3 durch eine Anzahl von Stoffe wie AlCl_3 , AlJ_3 , CBr_4 , AsBr_3 und S, welche in AlBr_3 nicht leitende Lösungen geben. Diese weisen in AlBr_3 ein normales Molekulargewicht auf. Salze wie HgBr_2 , SbBr_3 , BiBr_3 , CdBr_3 , PBr_3 und ZnBr_2 , welche in AlBr_3 gelöst, den elektrischen Strom leiten, erweisen sich als polymerisiert. Mit steigender Verdünnung scheinen die mit dem Lösungsmittel gebildeten komplexen Ionen zu zerfallen. J. Olivari (Atti R. Accad. dei Linc., Roma [5], Bd. 22 II, p. 697—702) bestimmt die kryoskopischen Konstanten von Jod mit SnJ_4 , SbJ_3 , AsJ_3 und HgJ_2 zu 213. Organische Substanzen zeigen in Jod normales Molekulargewicht. Mit steigender Konzentration nimmt dasselbe jedoch rasch zu auch bei Stoffen, welche sonst keine besondere Tendenz zur Polymerisation besitzen.

Diese Abweichung ist um so ausgeprägter, je mehr man von den Kohlenwasserstoffen zu den hydroxylhaltigen Verbindungen übergeht. Die Alkali-jodide zeigen in geschmolzenem Jod ein anormales Verhalten (Atti R. Accad. dei Linc., Roma [5], Bd. 23 I, p. 41—45), indem der Wert für das Molekulargewicht mit wachsender Konzentration bis zu einem Maximum zunimmt, um danach wieder zu fallen. Schwefel besitzt in konzentrierten Lösungen die Molekülgrösse S_8 , in verdünnten Lösungen viel geringere Werte. Selen gibt Werte zwischen Se und Se_2 ; zweiatomig ist es nur in sehr konzentrierten Lösungen. Tellur zeigt das einfache Molegewicht; jedoch dürften sich Verbindungen vom Typus TeJ_x unter Wärmeentwicklung bilden. Die kryoskopische Konstante von Cyanamid bestimmte H. Pratolongo (Atti R. Accad. dei Linc., Roma [5], Bd. 22 II, 716—720) zu 39,8. Aus der Schmelzwärme von 49,8 cal. und dem Schmelzpunkt von 42,9 mit Wasser, Äthylalkohol, Formamid, Harnstoff und Dicyandiamid ergaben sich die folgenden Werte des Molegewichtes: 26,8—28,4, 26,5—28,1, 30,5, 29,2 und 32,4. Demnach erscheint das Assoziationsvermögen des Cyanamids am grössten gegenüber hydroxylhaltigen Verbindungen und nimmt über Harnstoff, Formamid

und Dicyandiamid allmählich ab. Eine einfache Ableitung folgender ebullioskopischer Formeln geben E. Beckmann und Otto Liesche (ZS. f. phys. Ch., Bd. 86, p. 337–348).

$$\begin{aligned} \text{I. } K &= \frac{M}{100} \cdot p \left(\frac{dt}{p} \right) \\ \text{II. } K &= \frac{m \cdot G \cdot \Delta}{100 \text{ g}} \\ \text{IIa. } m &= \frac{100 \text{ k} \cdot g}{\Delta G} (1 - \alpha) \\ \text{III. } K &= \frac{R t^2}{w} \\ \text{IV. } K &= 0,0096 \text{ M T} \\ \text{V. } K &= 0,0011089 \frac{T^2}{a^2} \\ \text{VI. } K &= \frac{0,004343 \cdot M \cdot T \left(1 - \frac{T}{\theta} \right)}{\log \frac{\pi}{p}} \end{aligned}$$

Die Gleichung IIa kommt dann zur Anwendung, wenn der gelöste Stoff einen merklichen Dampfdruck besitzt und infolgedessen an der Zusammensetzung der Dampfphase teilnimmt. Formel VI entspricht der Formel IV, welche ebenso wie Formel V unsicher und nur beschränkt anwendbar ist. Formel VI gibt einen allgemeinen Ausdruck und gilt für beliebige Temperaturen und Drucke und ist auch für Lösungsmittel anwendbar, welche im flüssigen Zustand assoziiert sind. Sie verlangt zwar die Kenntnis der kritischen Daten sowie des Molekulargewichts des Lösungsmittels im Dampfzustande, unterliegt aber nicht den übrigen Beschränkungen der Troutonschen und der Waldenschen Formel. Die ebullioskopische Konstante des Schwefels nehmen Verff. (ZS. f. anorg. Ch., Bd. 85, p. 31–43) zu $K = 157,6$ an. Ebullioskopische Bestimmungen ergaben für die in Schwefel untersuchten Stoffe eine weitgehende Dissoziation:

Für Selen	die Molekülgrösse	$\text{Se}_{2,42}$
„ Tellur	„	$\text{Te}_{1,32}$
„ Arsen	„	$\text{As}_{1,0}$
„ Antimon	„	$\text{Sb}_{1,17}$

Aus der Löslichkeit eines Stoffes bei zwei verschiedenen Temperaturen lässt sich unter Annahme eines bestimmten Molekulargewichtes die Lösungswärme berechnen. Aus den Abweichungen vom experimentell bestimmten Werte lassen sich Schlüsse über den Molekularzustand der Substanz ziehen. Nilratan Dhax (ZS. f. anorg. Ch., Bd. 85, p. 206–213) untersuchte auf Grund dieser Methode eine Reihe von Stoffen in der Lösung auf ihren Molekularzustand.

8. Magnetische Eigenschaften.

Über die Magnetisierbarkeit von Titanverbindungen berichten E. Wedekind und P. Hausknecht (Ber., Bd. 46, p. 3763–3768). Es wurden folgende Werte der Suszeptibilität gefunden:

	χ^{10-6}
Titan (nicht ganz eisen- und suboxydfrei)	1,0
Titandioxyd $\text{Ti}^{\text{IV}} \cdot \text{O}_2$	0,066
Titansuboxyd Ti_3O_5	8,11
Titandisulfid $\text{Ti}^{\text{IV}}\text{S}_2$	0,56
Titanisulfid $\text{Ti}_3^{\text{III}}\text{S}_3$	0,91
Titanitrid $\text{Ti}^{\text{III}}\text{N}$	etwas grösser als Ti_2S_3
Titanmonosulfid $\text{Ti}^{\text{II}}\text{S}$	+ 5,4
Titantrichlorid $\text{Ti}^{\text{III}}\text{Cl}_3$	+ 8,1

Den molekularen Magnetisierungskoeffizienten des Stickoxydes bestimmten Pièrre Weiss und August Piccard (C. r., Bd. 157, p. 916—918) zu $\chi_m = 1400 \times 10^{-6}$. Die molare Sättigung σ_m ergab sich zu 9,039 und hieraus durch Division durch 1123,5 (Wert des Magnetons) die Anzahl der Magnetonen im Atom zu 9. Pascal (C. r., Bd. 158, p. 37—39) bestimmte die Magnetisierungskoeffizienten der Säureradikale aus den anorganischen oder organischen Estern bzw. unter deren Kenntnis die der Alkalimetalle. Es wurde gefunden:

F = — 6,3 · 10 ⁻⁶	NO ₃ = — 14,2 · 10 ⁻⁶
Cl = — 20,1 · 10 ⁻⁶	H ₂ PO ₄ = — 41,05 · 10 ⁻⁶
Br = — 30,6 · 10 ⁻⁶	PO ₄ = — 35,05 · 10 ⁻⁶
J = — 44,6 · 10 ⁻⁶	CO ₃ = — 22,2 · 10 ⁻⁶
SO ₄ = — 33,6 · 10 ⁻⁶	Li = 4,24
Na = 9,2, K = 1,85	Rb = 27,2, Cs = 41,0

Über Versuche der Magnetisierung flüssiger Gemische von Sauerstoff und Stickstoff betreffend berichten Albert Perrier und H. Kamerlingh Onnes (C. r., Bd. 158, p. 941—944). Die Änderung der magnetischen Suszeptibilität der Legierungen in ihrer Abhängigkeit von der Zusammensetzung und Struktur hat E. Jones Dupuy (C. r., Bd. 158, p. 793—794) untersucht. Es ergab sich, dass die Suszeptibilität linear sich ändert, so lange nur eine einfache Mischung der beiden Bestandteile vorliegt. Die definierten Verbindungen besitzen ihre eigene Suszeptibilität*).

*) Das thermomagnetische Verhalten des Magnetits untersuchte Hiromu Takagi (The Sc. reports of the Tôhoku Imp. Univ., Bd. 2, p. 117—120).

Fortschritte auf dem Gebiete der Terpen- und Riechstoffchemie. I.

(Mai 1913 bis Juni 1914.)

Von

Dr. W. Müller.

Für die Nomenklatur polyzyklischer Systeme der hydroaromatischen Chemie besitzen wir keine einheitlichen Festsetzungen, denn die von v. Baeyer ausgearbeitete Systematik reicht hier nicht mehr aus. Diesen Übelstand hat man von verschiedenen Seiten versucht abzustellen, so hat Borsche (Lieb. Ann., Bd. 373, p. 71) Vorschläge zur Benennung trizyklischer Ringssysteme gemacht, ebenso in letzter Zeit Grignard (Bull. soc. chim., Bd. 11, p. 124) und Béhal (Bull. soc. chim., Bd. 11, p. 269). Für uns ist von besonderem Interesse die Arbeit von Grignard, da sie sich ganz speziell mit den polyzyklischen Systemen der Terpenchemie befasst. Seinen Benennungen hat Grignard einen Haupttring zugrunde gelegt; die Brücken werden als Substituenten angesehen, die durch Endpunkte mit dem Grundring verknüpft sind. Besonders bemerkenswert ist, dass das System nicht nach der Anzahl der vorhandenen, an den einzelnen Ringen beteiligten Kohlenstoffatome benannt wird, sondern nach dem Ring, dessen Form sich als die wichtigste ergibt. Diese in jeder Beziehung übersichtliche Bezeichnung hat den Fehler, dass hier Namen gebildet werden, die denen ähnlich klingen, die nach dem v. Baeyerschen Prinzip gebildet werden. Bei der allgemeinen Anwendung der v. Baeyerschen Nomenklatur ist daher eine Veröffentlichung Buchners zu begrüßen (Ber., Bd. 46, p. 2110) in der neue Vorschläge v. Baeyers zur Benennung der polizyklischen Systeme gemacht werden, die sich an die alte Nomenklatur anschließen.

Die Ultraabsorption einer Reihe gesättigter und ungesättigter Verbindungen, wie Camphan, Geraniolen, Pinen, Camphen, Bornylen, Limonen, Sylvestren, α - und β -Phellandren, hat J. Stark in Gemeinschaft mit Steubing, Enklaar und Lipp bestimmt (Jahrb. d. Radioaktivität u. Elekt., Bd. 10, p. 139). Die Verff. fanden, dass die einzelne, an einer dissymmetrisch zyklisch oder nichtzyklisch gelagerten Äthylenbindung teilnehmende Kohlenstoffvalenz im Ultraviolett oberhalb $180\ \mu\mu$ zwei verschieden intensive breite Absorptionsbanden besitzt; diese werden aus ihrer spektralen Lage für eine einzige nichtzyklisch gelagerte Äthylenverbindung nach längeren Wellen verschoben und zugleich verstärkt durch die Nähewirkung der endo- oder semizyklischen Lagerung der Äthylenbindung oder durch die Nähewirkung der Konjugation zu einer zweiten Äthylenbindung und zwar wird durch die Konjugation die Absorption in der ersten Bande mehr verstärkt als in der zweiten. — Die Gültigkeit des von van't Hoff angedeuteten Prinzips der optischen Superposition, wonach für jede aktive Substanz die „gesamte von derselben bewirkte Drehung gleich der algebraischen Summe, der von den einzelnen asymmetrischen Kohlenstoffatomen herrührenden Partialdrehungen“ ist, haben L. Tschugaëff und Glebko (Ber., Bd. 46, p. 2752) an den l-Menthyl- und D-l-Fenchylurethanen der dl- und i-Weinsäureäthylestern untersucht und gefunden, dass die erhaltenen Resultate mit den Forderungen des Prinzips annähernd übereinstimmen. Was die anormale Rotationsdispersion vieler hydroaromatischer Verbindungen betrifft, so erkannten

Tchugaeff und Pastanogoff (ZS. f. phys. Chem., Bd. 85, p. 553) bei ihren Versuchen mit den Estern der l-Menthyl, l-Bornyl und D,l-Fenchylxanthogensäure, dass die Temperaturempfindlichkeit der Rotationsdispersion eine konstitutive Eigenschaft aktiver Verbindungen ist, und dass sie nicht nur vom absorbierenden, schwefelhaltigen Atomkomplex, sondern auch von der Natur des Radikals der Xanthogensäure in besonderem Masse abhängig ist.

Die von J. Groh (Ber., Bd. 45, p. 1443) benutzte Methode der Bestimmung der Existenzmöglichkeit von racemischen Körpern in flüssigem Zustande durch die Anwendung des Eötvösschen Gesetzes haben Mitchell und Smith (Journ. Chem. Soc., Bd. 105, p. 489) auch auf aus dem Nitroschlorid regeneriertem i- α -Pinen, das inaktive Gemisch von d- und l- α -Pinen, Dipenten und das inaktive Gemisch von d- und l-Limonen angewandt. Es ergab sich, dass alle diese Verbindungen dissoziiert sind, so dass also ein racemisches i- α -Pinen und i-Limonen nicht existiert.

Die Verbrennungswärme von zyklischen Verbindungen hat P. Subow (Journ. d. russ. phys.-chem. Ges.) in der Berthelotschen Bombe bestimmt. Die Molekularrefraktionen einer Reihe gesättigter Terpene haben Semmler und Feldstein (Ber., Bd. 47, p. 384) festgestellt. Die bei den Kohlenwasserstoffen mit Dreiringen beobachtete Exaltation ist danach allein durch den Dreiring selbst bedingt und beruht nicht auf der Nachbarstellung zu einer Keton- oder anderen Gruppe, wie man vielleicht annehmen könnte.

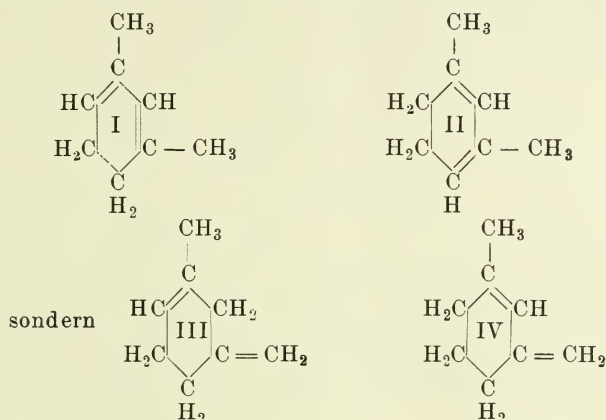
Eine neue Erklärung der Gerucherscheinungen gibt Teudt (Biolog. Centralbl., Bd. 33, p. 716). Die Geruchsempfindungen werden danach durch Elektronenschwingungen im Innern der Moleküle oder Atome hervorgerufen; die unter gewöhnlichen Umständen zu schwachen Elektronenschwingungen, die in dem umgebenden Äther periodische Schwankungen veranlassen, werden durch die Resonanzwirkung anderer in der Nähe befindlicher Schwingungen mit geeigneten Perioden verstärkt. Die neue Hypothese nimmt demnach an, dass in den Riechnerven elektrische Schwingungen vorhanden sind, und dass die Perioden in den einzelnen Schwingungen verschieden sind.

Von dem vor einigen Jahren veröffentlichten Werke „Terpene und Campher, Zusammenfassung eigener Untersuchungen auf dem Gebiete der alizyklischen Kohlenstoffverbindungen“ von O. Wallach ist eine zweite Auflage erschienen, welche auch das seit 1908 von dem Forscher zutage geförderte Tatsachenmaterial enthält und daher für den Terpenchemiker eine unschätzbare Fundgrube von Belehrung und Wissen ist. Eine Empfehlung eines solchen Werkes erübrigt sich wohl von selbst, da es zu dem unentbehrlichen Rüstzeug eines jeden gehört, der sich mit Terpenchemie befasst. Von dem bekannten Gildemeisterschen Buche „Die ätherischen Öle“ ist der zweite Band der zweiten Auflage erschienen. Er enthält die Besprechung der ätherischen Öle nach ihrem Vorkommen in den Pflanzen, nach Englers Syllabus der Pflanzenfamilien geordnet, von den Ölen der Chroolepidaceae bis zu denen der Zygophyllaceae.

Kohlenwasserstoffe.

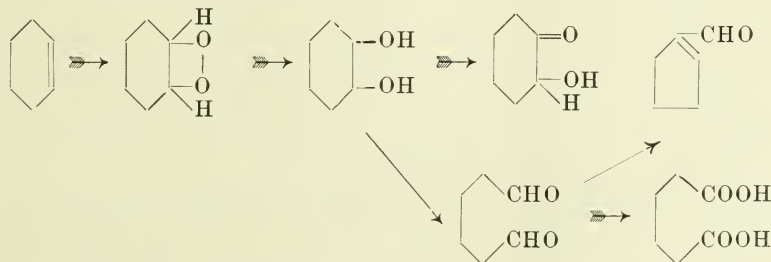
Das durch trockene Destillation von cantharsaurem Calcium von Piccard dargestellte Cantharen γ , Dihydro-o-xylo γ , ist von W. N. Haworth (Journ. Chem. Soc., Bd. 103, p. 1242) synthetisiert worden. Das Nitroschlorid des 1-Methyl- Δ 1-zyklohexen wurde durch Salzsäureabspaltung in das Methylzyklohexenonoxim übergeführt und das freie Keton mit Magne-

siumjodmethyl umgesetzt. Durch Wasserabspaltung aus dem tertiären Alkohol, dem Cantharenol, wurde das Cantharen, das 1,2-Dimethyl- $\Delta^{2,6}$ -zyklohexadien, erhalten. Von dem 1-Methyl- Δ^1 -zyklohexen-3-on gelangte Haworth durch Umsetzung mit Grignardlösung zum 1,3-Dimethyl- $\Delta^{1,3}$ -zyklohexadien ($\Delta^{1,3}$ -Dihydro-m-xylol). Nach v. Auwers (Ber., Bd. 46, p. 2993) kommen den beiden Kohlenwasserstoffen besonders auf Grund der physikalischen Daten andere Konstitutionen zu, welche durch die Formeln III und IV veranschaulicht werden. Verbindungen der Schemen I und II, die



eine gestörte endozyklische Doppelbindung im Molekül enthalten, verhalten sich ähnlich dem α -Phellandren, welches nur eine sehr schwache optische Exaltation aufweist, während für die betreffenden Substanzen eine wesentlich höhere spezifische Exaltation sich berechnet.

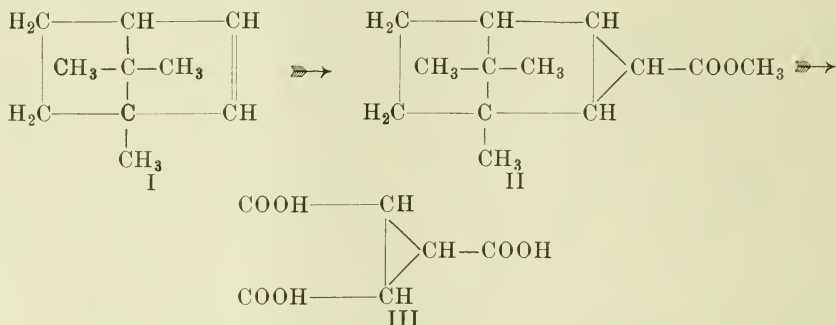
Willstätter und Sonnenfeld (Ber., Bd. 46, p. 2952) haben das von ihnen ausgearbeitete Oxydationsverfahren, die Behandlung von ungesättigten Verbindungen mit gasförmigem Sauerstoff in Gegenwart von Osmium, auf das Zyklohexen angewandt. Als Hauptprodukte entstanden Zyklohexenol und Zyklopentaldehyd, daneben viel Adipinsäure und wenig Oxyzyklohexanol (Adipoin). Was die Bildung des Zyklopentaldehyds und der anderen Verbindungen betrifft, so stehen diese in erkennbarer Beziehung zu dem Primäroxid des Zyklohexens; besonders die Entstehung des Zyklopentaldehyds bietet nichts Befremdliches seit v. Baeyer und v. Liebig die Bildung desselben aus dem Adipinaldehyd beobachtet haben.



Den Einfluss der Konstitution auf das Drehungsvermögen bei den aus dem Citronellal dargestellten optisch aktiven Kohlenwasserstoffen haben Rupe und Jäger (Lieb. Ann., Bd. 402, p. 149) untersucht. Der Nachweis,

dass das Citronellal in einer Limonen- und einer Terpinolenform existiert, wurde durch den Abbau mit Ozon von neuem erbracht. Diese Tatsache war jedoch bei den zur Untersuchung verwandten Citronellalderivaten nicht von Wichtigkeit, da die entfernte Lage der Doppelbindung ohne Einfluss auf das Drehungsvermögen ist. Die Kohlenwasserstoffe wurden gewonnen durch Einwirkung von Grignardlösung auf das Citronellal und Abspaltung von Wasser aus den Carbinolen. Das Methylderivat wies eine bedeutend grössere spezifische und molekulare Drehung auf als die Äthyl- und Propyl-derivate, und zwar liegt der Grund nach Rupe darin, dass in dem Methyl-derivat die Doppelbindung in der nächstmöglichen Nähe zum asymmetrischen Kohlenstoffatom sich befindet. Das Zyklohexanderivat bestand aus zwei Isomeren, die sich durch die Lage der Doppelbindung unterschieden, wie der Abbau ergab. Wenn nun dennoch die spezifische Drehung die gleiche war wie bei dem Dimethylundecadien, so liegt das daran, dass ein gesättigter hydrozyklischer Rest auf das optische Drehungsvermögen einen eigentümlichen Einfluss ausübt, der geringer sein kann als der einer Alkylgruppe.

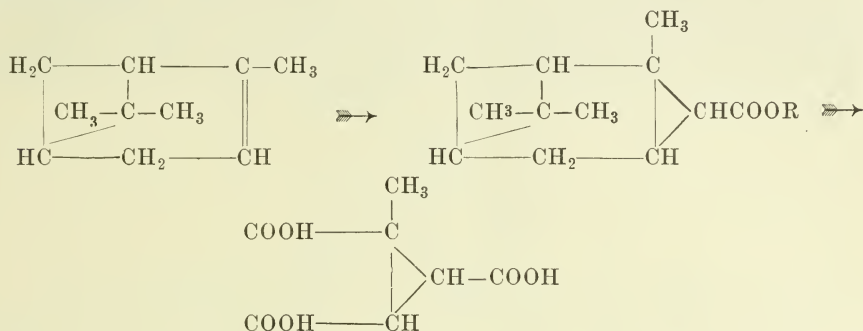
Anschliessend an die von uns in unserem vorjährigen Berichte besprochene Einwirkung von Diazoessigester auf Camphen haben Buchner und Weigand (Ber., Bd. 46, p. 2108) auch die Kondensation des Bornylens mit dem Diazoessigester untersucht. Da nach den neueren Forschungen dem Bornylen (I) die Konstitution eines bizyklischen Kohlenwasserstoffs mit endozyklischer Doppelbindung zukommt, so musste auch die Kondensation mit Diazoessigester zu einem trizyklischen Gebilde führen (II), das bei durchgreifender Oxydation mit Permanganat in saurer Lösung die 1,2,3-Zyklopropantricarbonsäure (III) lieferte.



Hiermit stimmten auch die Ergebnisse überein. An Kondensationsprodukt wurden aber nur 11,4% der Theorie erhalten im Gegensatz zum Camphen, bei dem 63,5% Ausbeute erzielt worden waren. Die bei der Oxydation entstandene Säure war die Trans-1,2,3-Zyklopropantricarbonsäure vom Schmelzpunkt 56 bis 57°. Demnach scheint also Diazoessigester für die Feststellung, ob eine endozyklische oder eine semizyklische Bindung in einem Terpen vorhanden ist, geeignet zu sein.

Bei der Einwirkung von gewaschenem Ozon (8%) auf Bornylen erhielten Harries und Haarmann (Ber., Bd. 46, p. 2595) ein Ozonid, welches durch Spaltung mit Eisessig in ein Gemisch von einem Dialdehyd und einer Aldehydsäure überging. Aus dem Apobornylen wurde bei der Ozonbehandlung bekanntlich von Hintikka (cf. diese Fortschr., p. 61, 1911) ein Dialdehyd gewonnen, der sehr schnell in Apocamphersäure überging.

Bei der Einwirkung von Diazoessigester auf aus dem Nitrosochlorid regeneriertem d.l.- α -Pinen haben Buchner und Rehorst (Ber., Bd. 46, p. 2680) ein Kondensationsprodukt erhalten, welches bei der Oxydation mit Permanganat als Hauptprodukt die Methylzyklopropan-1,2,3-tricarbonsäure lieferte.

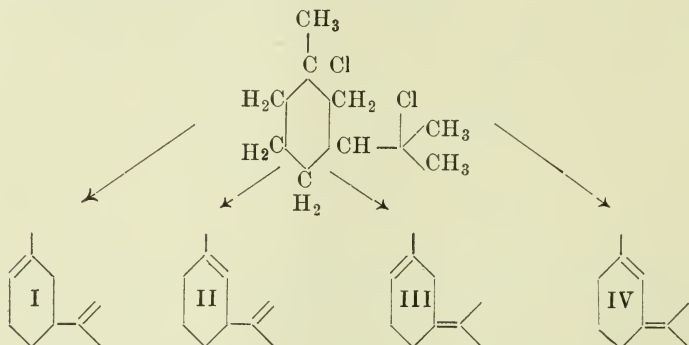


Die Entstehung dieser Säure bestätigt von Neuem die Wagnersche Pinenformel bzw. auch, dass die eine Methylgruppe des Pinen direkt an der Doppelbindung sitzt. Die aus den Oxydationslaugen isolierte Dicarbonsäure $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_4$ und Terebinsäure müssen durch Zerstörung des Zyklopropanrings bei der Oxydation entstanden sein.

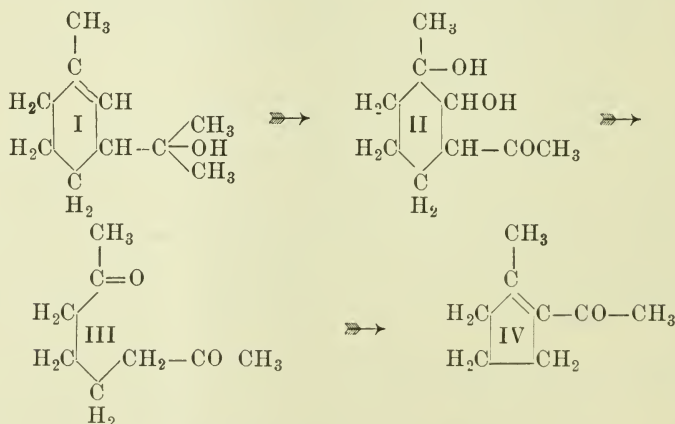
Ähnlich dem vor Jahren von Engler und seinen Mitarbeitern untersuchten Einfluss von Kondensationsmitteln, wie Aluminiumchlorid, auf Amylen haben jetzt Steinkopf und Freund (Ber., Bd. 47, p. 411) die Einwirkung von Aluminiumchlorid auf Pinen (franz. Terpentinsöl) näher studiert. Aus dem Pinen entstand neben flüssigen höher siedenden Anteilen ein Polymerisationsprodukt vom Schmelzpunkt 77 bis 78°. Die Depolymerisation des Polymerisationsproduktes durch Kochen mit Aluminiumchlorid führte zu gasförmigen und flüssigen Anteilen. Die Gase bestanden in der Hauptsache aus gesättigten Kohlenwasserstoffen der Paraffinreihe. In dem Zersetzungslös wurden nachgewiesen neben Benzol und Toluol besonders Paraffine (Isopentan, Pentan) sowie Naphthene und Polynaphthene. Demnach führen zyklische, ungesättigte Kohlenwasserstoffe zu denselben oder ganz ähnlichen Kohlenwasserstoffgemischen wie die offenkettigen Olefine. Die Versuche haben noch ein besonderes Interesse, welches die Frage über die Beteiligung der Terpene an der Erdölbildung betrifft. Wenn auch die Terpene und ihre Abkömmlinge in quantitativer Beziehung keine bedeutende Rolle gespielt haben können, so geht doch aus den Versuchen hervor, dass das Pinen die gleichen Produkte wie das Amylen, Hexylen usw. liefert, Produkte, von denen die am schwersten flüchtigen Teile Schmieröle von derselben Zusammensetzung und Eigenschaften darstellen wie die natürlichen Schmieröle.

Fenchene verschiedener Herkunft haben Komppa und Hintikka (Ber., Bd. 47, p. 936) mit Ozon behandelt. Aus D-l-Fenchon aus Fenchylamin sowie aus D-l-Fenchon aus Fenchylchlorid entstand Fenchocamphoron und daneben eine Monocarbonsäure vom Schmelzpunkt 70 bis 71°. Aus D-d-Fenchon wurden die gleichen Produkte erhalten, jedoch war die Keton- ausbeute geringer. Es ist hierdurch für die Richtigkeit der Wallachschen Formel des D,l-Fenchon ein neuer Beweis erbracht.

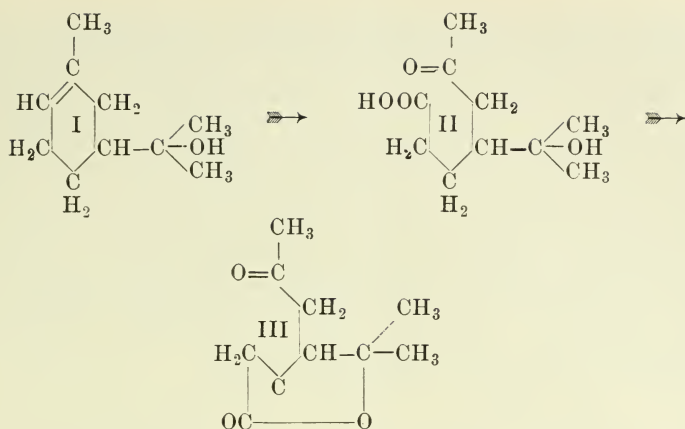
Die Konstitution des Sylvestrens und der sich von ihm ableitenden Verbindungen haben Haworth, Perkin und Wallach (Lieb. Ann., Bd. 399, p. 155) einer neuen Untersuchung unterworfen. Das natürliche Sylvestren, wie es besonders im finnländischen Kienöl enthalten ist, kann zur Untersuchung nicht benutzt werden, da es stets von mehr oder weniger grossen Mengen isomerer Terpene begleitet ist, die sich durch physikalische Methoden nicht trennen lassen. Das durch Salzsäureabspaltung aus dem Sylvestrendihydrochlorid erhaltene Produkt stellt ein Gemisch von drei oder vier Isomeren dar, von denen I und II die Hauptmenge bilden.



Das durch Umsetzung von Sylvestrendihydrochlorid mit wässrigem Kali entstehende Sylveterpin existiert in zwei Formen. Das Sylveterpineol (Sylvestrol) wird sowohl durch Wasserabspaltung aus dem Sylveterpin wie aus Sylvestrendihydrochlorid durch Schütteln mit verdünnten Kalilösungen erhalten. Durch Permanganatoxydation gewinnt man ein Glycerol, sowie Δ^1 -1-Methyl-2-acetylzyklopenten, ein Ketolacton und wahrscheinlich eine Dicarbonsäure. Die Entstehung des Methylacetylzyklopentens lässt auf die vorherige Bildung von Diacetylbutan schliessen, welches dann unter Selbstkondensation das Keton liefern könnte (Formeln I, II, III, IV).



Der Übergang des Sylveterpineols in ein Ketolacton (II u. III) lässt sich erklären durch die Annahme, dass nicht nur das Δ^1 -, sondern auch das Δ^6 -Menthenol-8 (I) im Sylveterpineol enthalten ist.



Die katalytische Reduktion mit Palladium der im Sylvesterpineol enthaltenen beiden Isomeren führte zum *m*-Menthanol, welches sich als strukturidentisch erwies mit dem von Perkin jun. und Tattersall aus Hexahydro-*m*-toluylsäure synthetisierten Alkohol. Auf chemischem Wege wurde die Konstitution des Menthanols noch weiter sichergestellt durch den Abbau mit Chromsäure zu 1,3-Methylzyklohexanon.

Die Synthese des *d*-(1)-Dihydrosylvesterpineols wurde auf folgende Weise verwirklicht. 1,3-Zykomethylhexenäthan wurde über das Nitrosochlorid in das ungesättigte Keton verwandelt und dieses zum 1,3-Methylacetylzyklohexanon reduziert. Mit Magnesiumjodmethyl wurde der tertiäre Alkohol erhalten, der mit dem Dihydrosylvesterpineol bis auf die geringere Intensität des Drehungsvermögens identisch war.

Die Synthese des 1-Sylvestrens ist Perkin jun. und Haworth (Journ. Chem. Soc., Bd. 103, p. 2275) gelungen. Zyklohexanoncarbonsäure wurde mit Magnesiumjodmethyl in die 1-Methylzyklohexan-1-ol-3-carbonsäure übergeführt; mit Bromwasserstoff wurde das Hydroxyl durch Brom ersetzt und dann durch Bromwasserstoffabspaltung die 1-Methyl- Δ^1 und 1-Methyl- Δ^6 -zyklohexencarbonsäure gewonnen. Mittelst der Brucinsalze wurden aus den Säuren, die *d*- und 1-1-Methyl- Δ^6 -zyklohexen-3-carbonsäure erhalten, die mit Magnesiumjodmethyl *d*- und 1- Δ^6 -*m*-Menthenol-8 lieferte. Mit konzentrierter Salzsäure entstand aus den Alkoholen Sylvestrendihydrochlorid und durch Salzsäureabspaltung Sylvestren.

Cadinen wurde von Semmler und Jonas (Ber., Bd. 47, p. 2074) zu Tetrahydrocadinen reduziert. Eine synthetische Darstellung des Sesquiterpens aus α -Phellandren, sowie Limonen, Pinen und Sabinen nach der Eisessig-Schwefelsäure-Methode gelang nicht. Das aus β -Phellandren und Isopren gewonnene Sesquiterpen ist bizyklischer Natur und vielleicht mit β -Santaliden identisch. Aus Pinen, Sabinen und Limonen entstanden monozyklische Sesquiterpene. Die monozyklische Natur des von Semmler synthetisierten Zykloisoprenmyrcen wurde durch Reduktion mit Platinmohr festgestellt; das Sesquiterpen addiert 6 Atome Wasserstoff unter Bildung von Hexahydro-zyklo-isoprenmyrcen.

Das im Ingweröl vorkommende Sesquiterpen, Zingiberen, gehört nach Semmler und Becker (Ber., Bd. 46, p. 1814) zu den monozyklischen Sesquiterpenen mit drei doppelten Bindungen, von denen eine im Kern, die

in Tetrahydrosantalen über, dem noch geringe Mengen eines Hexahydrosantalen beigemischt waren, woraus Semmler schliesst, dass in dem bityklischen, hochsiedenden Santalol noch geringe Mengen eines monozyklischen Santalols, $C_{15}H_{24}\overline{F}_3$, enthalten sind.

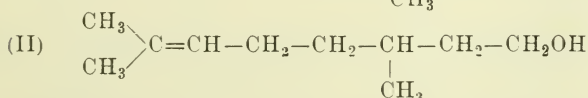
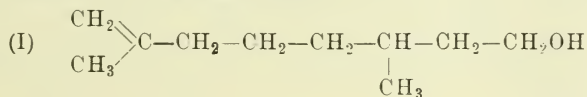
Ein bityklisches Diterpen, Iso- α -camphoren, erhielten Semmler und Jonas (Ber., Bd. 47, p. 2077) durch Salzsäureabspaltung aus den flüssigen Produkten der Einwirkung von Salzsäure auf das bei der Polymerisation von Myrcen entstehende Diterpengemisch. Bei der katalytischen Reduktion ging das Diterpen in Hexahydro-iso- α -camphoren über. α -Camphoren dagegen addiert vier Mol. Wasserstoff unter Bildung von Octahydro- α -camphoren.

Aus α - und β -Phellandren, α - und β -Pinen sowie Limonen stellten Semmler und Jonas Diterpene dar, die zum Teil monozyklischer, zum Teil bityklischer Natur sind. Linalool ging nach der gleichen Methode in α -Camphoren über; aus Citronellal entstand in Gegenwart von Oxalsäure ein Oxyd der Diterpenreihe, das noch zwei doppelte Bindungen enthält. Ein Dipinen gewannen Frankforter und Pope (Am. Journ. Pharm., Bd. 85, p. 53, und 8. Intern. Congr., New York, Bd. XXV, p. 363, 1912) bei der Zersetzung von Pinendijodid am Sonnenlicht. Neben Dipinen war eine dem gewöhnlichen Kolophonium ähnliche Masse entstanden.

Alkohole.

Neue Beweise für die Richtigkeit der von Tiemann und Semmler aufgestellten Konstitutionsformel des Linalools haben Barbier und Locquin (C. r., Bd. 158, p. 154) erbracht. Die Reduktion des Linalools mit Platinmohr und Wasserstoff führte zum gesättigten Alkohol, der unter dem Einfluss von Säure leicht Wasser abspaltete unter Bildung eines Kohlenwasserstoffs, dessen Konstitution als des 2,6-Dimethylocten-6,7 sich aus dem Abbau zu Methylisohexylketon und dem Aufbau aus Methylisohexylketon und Äthylmagnesiumbromid ergab.

Nach Ansicht von Barbier, Bouveault, Gourmand und Léser ist das l-Citronellol (Rhodinol) des Geranium- und Rosenöls chemisch verschieden von dem gewöhnlichen d-Citronellol (aus Citronellal). Die deutschen Chemiker (wie Tiemann und Schmidt, Schimmel & Co.), welche sich mit diesem Thema befasst haben, fassen dagegen Rhodinol und Citronellol als chemisch identische Alkohole auf, deren Verschiedenheit nur auf der verschiedenen optischen Drehung beruht. Barbier und Locquin (C. r., Bd. 157, p. 1114) haben nun von neuem versucht, Beweise für die Verschiedenheit von Rhodinol und Citronellol zu erbringen und zwar durch Umwandlung des Citronellols (I) in Rhodinol (II). Die Forscher lagerten Chlor- oder Bromwasserstoff sowie Wasser

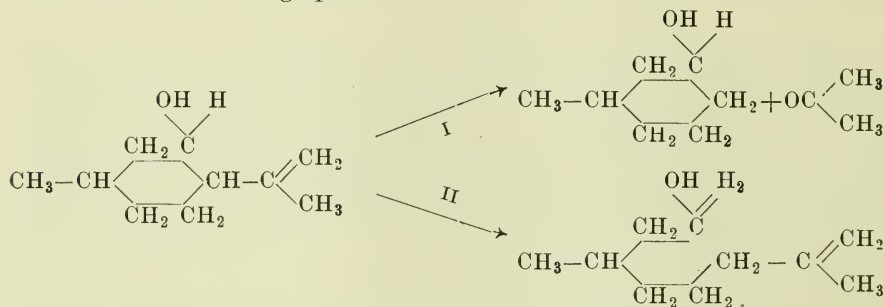


an die Äthylenbindung an und spalteten dann Halogenwasserstoff bzw. Wasser wieder ab. Der auf diese Weise entstandene Alkohol (Rhodinol) soll viel rosenähnlicher riechen als das Citronellol, welches nur einen sehr

geringen Geruch besitzen soll. Durch Oxydation wurde das Rhodinol in den Aldehyd Rhodinal übergeführt, dessen Oxim bei Gegenwart von Essigsäureanhydrid nicht Citronellsäurenitril wie das Citronellaloxim lieferte, sondern in Acethylmenthonoxim überging. Rhodinol in Citronellol umzulagern, gelang nicht.

Durch Umsetzung von Geraniol mit Pyridin und Thionylchlorid gewannen Forster und Cardwell (Journ. chem. Soc., Bd. 113, p. 1338) Geranylchlorid neben einem Kohlenwasserstoff unbekannter Konstitution. Die Konstitution des Chlorids des Geraniols ergab sich aus der Entstehung von Geranylacetessigsäureäthylester beim Erhitzen des Chlorids mit Natriumacetessigester. Beim Kochen mit Bariumhydroxyd entstand aus diesem Geranylaceton, das sich identisch erwies mit dem Dihydropseudojonon Kerschbaums. Das von Dupont und Labaume beschriebene Chlorid aus Linalool wie aus Geraniol ist identisch mit dem Geranylchlorid Forsters.

Bei der Einwirkung von Natriumäthylat auf Isopulegol beobachteten Schimmel & Co. (Okt.-Ber., p. 86, 1913) eine interessante Spaltung dieses Alkohols. Ein Teil desselben wurde in Methylzyklohexanol und Aceton zerlegt; der andere Teil dagegen unter Aufnahme von zwei Atomen Wasserstoff zu Citronellol aufgespalten.



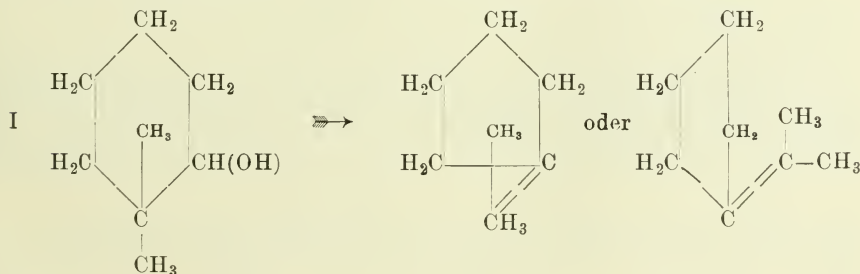
Fettaromatische Alkohole und Ketone mit einer gem. Dimethylgruppe haben v. Auwers und Lange (Lieb. Ann., Bd. 401, p. 303) dargestellt. Als Ausgangsmaterial dienten die aus o- und p-Methylphenolen, Chloroform und Alkali entstehenden Verbindungen, welche nach Skita reduziert wurden. Der Austausch des Chlors gegen Wasserstoff gelang mit Natrium und feuchtem Äther. Was nun die physikalischen Konstanten dieser Verbindungen betrifft, so wurde beobachtet, dass mit zunehmender Annäherung des Hydroxyls oder Carbonyls an das gem. Radikal der Siedepunkt sank. Die Molekularrefraktion und Dispersion dieser Verbindungen wiesen keine bestimmte Beziehungen zu der Konstitution auf. Von Wichtigkeit ist, dass ein gem. Dimethyl bei Verbindungen, die ihrem Bau nach optisch normal sein sollten, keine Depression hervorzurufen braucht, während eine schwere gem. Dialkylgruppe dazu instande ist.

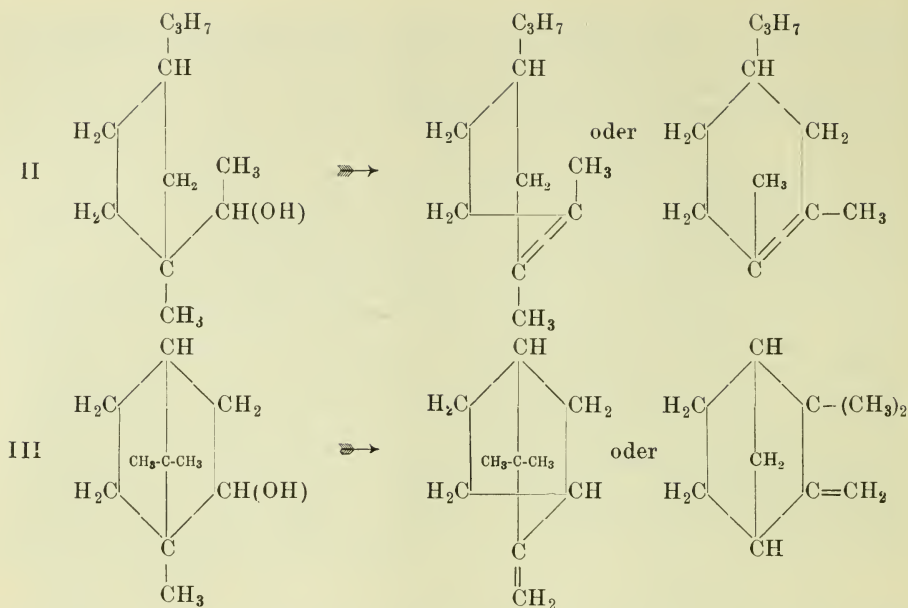
Die in unserem vorjährigen Berichte besprochenen Synthesen in der fettaromatischen Reihe haben v. Braun und Kirschbaum (Ber., Bd. 47, p. 262) fortgesetzt. Die Verff. haben den Einfluss des in β -Stellung zum Hydroxyl in höheren fettaromatischen Aldehyden befindlichen Methyls auf die Geruchsnuance geprüft. Die neu dargestellten Alkohole und Aldehyde riechen etwas verschieden von den nichtmethylierten Gliedern; die Methy-

lierung schwächt aber den Geruch derart, dass ein genauer Vergleich der Nuancen nicht mehr möglich sein soll. Ein weiteres Studium des Einflusses von Substituenten im fettaromatischen Gebiete wird daher nur im Bereich der Verbindungen mit β - oder γ -ständiger Alkohol- resp. Aldehydgruppe angestellt werden können, da dort allein Gesetzmässigkeiten deutlich zum Ausdruck kommen. Für die Synthese selbst bedienten sich die Verf. der schon früher ausgearbeiteten Darstellungsmethoden, so wurde der β -Methyl- δ -phenylbutylalkohol erhalten aus Phenyläthylbromid und Malonester. Der Phenyläthylmalonester wurde mit Jodmethyl methyliert und dann durch Verseifen und Erhitzen auf 165° in die α -Methyl- γ -phenylbuttersäure übergeführt, deren Methylester dann bei der Reduktion den gewünschten Alkohol lieferte. Der β -Methyl- ε -phenylamylalkohol wurde nach der gleichen Methode erhalten, wenn man an Stelle des Phenyläthylbromids γ -Phenylpropylbromid benutzte. Der methylierte Malonsäureester zeigte insofern ein bemerkenswertes Verhalten, als er beim Verseifen in eine ölige Estersäure überging, die nach der Kohlensäureabspaltung weiter verarbeitet wurde. Der α -Methyl- δ -phenylvaleraldehyd und α - γ -Dimethyl- δ -phenylvaleraldehyd wurden nach der Nitromethode (Umsetzung der Jodide mit Silbernitrit und Reduktion der Nitroverbindung mit Zinnchlorür) erhalten; die Methode bewährt sich demnach in der gleichen Weise wie in den unverzweigten Gruppierungen.

Den Reaktionsmechanismus der Umwandlung des Borneols in Camphen, diese durchgreifende Änderung des gesamten Ringsystems bei der Wasserabspaltung, hat Meerwein (Lieb. Ann., Bd. 405, p. 129) näher untersucht. Schon von G. Wagner ist die Bildung des Camphens aus Isoborneol mit der Umwandlung des Pinakolinalkohols in Trimethyläthylen in Parallele gesetzt worden; Meerwein hat zur Aufklärung der Reaktion monozyklische Pinakolinalkohole auf ihr Verhalten bei der Wasserabspaltung studiert. Aus 2,2-Dimethylzyklohexanol-1 (I) entstehen zwei isomere Kohlenwasserstoffe: zu etwa 75%, das 1,2-Dimethyl- Δ^1 -zyklohexen und zu 25% Δ^1 -Isopropylzyklopenten. Beide Kohlenwasserstoffe sind durch intramolekulare Umlagerung entstanden, und zwar unter Wanderung einer Methylgruppe bei dem Hexenderivat und unter Umwandlung des sechsgliedrigen Ringes in einen fünfgliedrigen bei dem Zyklopentenderivat.

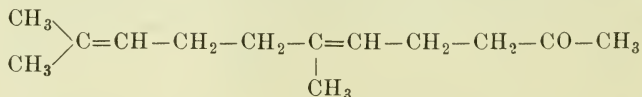
Bei dem 3-Isopropyl-1,1-methyl- α -oxäthylzyklopenten (II) konnte auch das normale Wasserabspaltungsprodukt nicht nachgewiesen werden, vielmehr trat ähnlich wie bei dem Hexanolderivat eine Wanderung einer Methylgruppe ein und daneben eine Erweiterung des Fünfrings zum Sechsring. Diese beiden Umwandlungen sind nun nach Meerwein ein vollkommenes Analogon des Übergangs des Borneols in Camphen (III) und man erkennt dies deutlich, wenn man die beiden Reaktionen getrennt betrachtet.



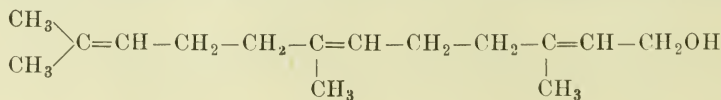


Der quantitative Übergang des Borneols in Camphen erklärt sich nach Meerwein dadurch, dass entgegen den bei den monozyklischen Alkoholen wirkenden verschiedenen Faktoren beim Borneol nur je ein Faktor wirksam ist, und dass dann beide im gleichen Sinne wirken. Die semizyklische Lage der Doppelbindung soll beruhen auf der nachträglichen Wirkung des wasserabsplappenden Mittels.

Die Konstitution des im Moschuskörneröl, Lindenblütenöl sowie in den meisten Blütenölen vorkommenden aliphatischen Sesquiterpenalkohols, Farnesol, ist von Kerschbaum (Ber., Bd. 46, p. 1732) festgestellt worden. Durch Erhitzen mit Monokaliumsulfat spaltet Farnesol Wasser ab und geht in einen Kohlenwasserstoff, Farnesen, über. Oxydation mit Chromsäure führte zu dem entsprechenden Aldehyd, Farnesal. Die primäre Natur des Alkohols ergab sich aus der Darstellung der Farnesensäure aus dem Farnesaloxim. Bei der Verseifung des Farnesennitrils entstand neben Farnesensäure und Essigsäure zu 50 % ein Keton, welches identisch war mit dem Dihydropseudojonon, welches durch Einwirkung von Natriumacetessigester auf Geranylchlorid und nachfolgender Ketonspaltung erhalten wird.

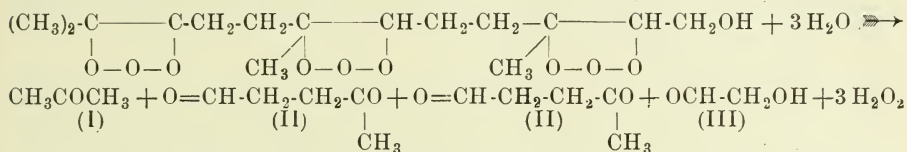


Das Farnesennitril verhält sich also analog dem Geraniumnitril, welches bei der Wasseranlagerung an die der Nitrilgruppe benachbarte Doppelbindung durch Spaltung in Methylheptenon und Essigsäure zerfällt. Die Konstitution des Farnesols wird daher durch die folgende Formel ausgedrückt:

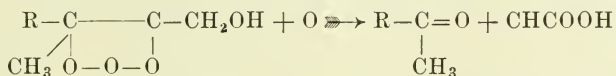


Ein weiterer Konstitutionsbeweis wurde durch die Synthese des Farnesols aus Dihydropseudojonon und Magnesium-Bromessigester nach der Methode von Grignard erbracht. Der bei der Kondensation entstehende Oxydihydrofarnesensäureester wurde durch Wasserabspaltung mittelst Essigsäureanhydrid und Natriumacetat in Farnesensäuremethylester und dieser durch Reduktion nach Bouveault-Blanc in Farnesol übergeführt.

Der von Harries und Haarmann (Ber., Bd. 46, p. 1737) ausgeführte oxydative Abbau mittelst Ozon lieferte eine weitere Bestätigung der Richtigkeit der Konstitution des Farnesols.



Aus dem Triozonid entstand bei der Zerlegung mit Wasser Aceton (I), Lävulinaldehyd (II) bzw. Lävulinsäure und statt des zu erwartenden Glykolaldehyds (III) Essigsäure und Ameisensäure. Die Bildung der Ameisensäure aus dem Glykolaldehyd erklären die Verff. durch Peroxydumlagerung nach folgendem Schema:



Das in verschiedenen Eucalyptusölen von Baker und Smith aufgefundene Endesmol ist nach Semmler und Tobias (Ber., Bd. 46, p. 2026) ein bizyklischer, einfach ungesättigter Sesquiterpenalkohol. Reduktion mit Platinmohr und Wasserstoff in Eisessiglösung führte zum Dihydroeudesmol, $\text{C}_{15}\text{H}_{28}\text{O}$ und Erhitzen mit 90prozentiger Ameisensäure zum Eudesmen, einem Sesquiterpen, welches Semmler zu der Gruppe der von hydrierten Naphthalinen sich ableitenden Kohlenwasserstoffe rechnet. Wenn das Eudesmol mit Platinmohr und Wasserstoff in Ätherlösung reduziert wird, so entsteht Tetrahydroeudesmen. Dieser Kohlenwasserstoff wurde auch erhalten, wenn das durch Einwirkung von Salzsäure auf Eudesmol gewonnene Eudesmendihydrochlorid durch Salzsäureabspaltung in Eudesmen umgewandelt wurde und dieses dann der Reduktion unterworfen wurde (Semmler und Risse, Ber., Bd. 46, p. 2303). Der andere, besonders im Öl von Eucalyptus Globulus vorkommende Sesquiterpenalkohol, von Semmler Globulol genannt, steht eventuell auch in näherer Beziehung zum Eudesmol; nach Semmler können hier ähnliche Beziehungen vorliegen wie zwischen Borneol und Isoborneol.

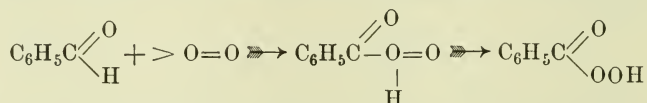
Chromsäureester von tertiären Alkoholen wurden von Wienhaus (Ber., Bd. 47, p. 322) dargestellt durch Einwirkung von trockenem Chromtrioxyd auf die in Tetrachlorkohlenstoff oder in Petroläther gelösten Alkohole. Diese Chromsäureester, die sich in manchen Fällen zur Isolierung von tertiären Alkoholen werden benutzen lassen, sind identisch mit den schon vor Jahren von Schimmel & Co. gewonnenen Chromsäureverbindungen (Okt.-Ber., p. 84, 1908).

Aldehyde und Ketone.

Die in einem unserer früheren Berichte (cf. diese Fortschr., p. 57, 1912) schon besprochene Tafel-Schepssche elektrolytische Reduktion an Cad-

miumelektroden von Aldehyden zu Kohlenwasserstoffen hat Scheps (Ber., Bd. 46, p. 2565) auch auf andere Aldehyde, wie Protocatechualdehyd, Vanillin, Piperonal usw., ausgedehnt. Bei allen diesen Verbindungen wurde die Aldehydgruppe zu Methyl reduziert, jedoch bei den einzelnen Aldehyden in verschiedenem Masse. Der Benzaldehyd ist schwer reduzierbar, dagegen wird die Reduzierbarkeit stark gesteigert durch Parasubstitution mit Hydroxyl und Alkoxy im Gegensatz zu der Wirkung der basischen Dimethylamino-Gruppe. Diese Beobachtung lässt sich nach Scheps einreihen in die Betrachtungen, „welche Pauly und v. Buttler über die Reaktionsfähigkeit der aromatischen Aldehyde auf Grund der Stark'schen Theorie der gelockerten Valenzelektronen angestellt haben“.

Die Autoxydation der aromatischen Aldehyde hat Staudinger (Ber., Bd. 46, p. 3531) von neuem untersucht. Er schliesst sich dabei der Auffassung von v. Baeyer und Villiger an, wonach sich der Sauerstoff nicht an die Carbonylgruppe anlagert, sondern die Aldehydgruppe sich unter Abdissoziieren des Wasserstoffs an das Sauerstoffmolekül addiert. Im Gegensatz zu v. Baeyer und Villiger nimmt jedoch Staudinger an, dass das Sauerstoffmolekül sich primär nicht symmetrisch, sondern asymmetrisch anlagert.

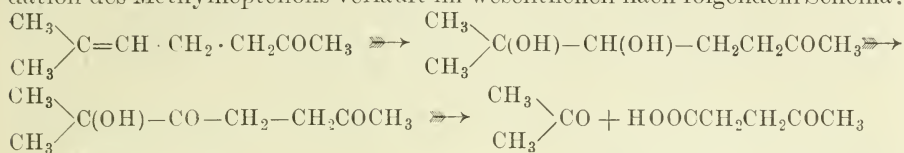


Was nun den Einfluss von Substituenten auf die Autoxydation betrifft, so wird nach Staudinger durch die Methoxy- und Dimethylaminogruppe die ungesättigte Natur des Carbonyls verstärkt, d. h. die Partialvalenzen am Carbonyl treten bei den substituierten Verbindungen stärker hervor. Der sehr reaktionsfähige Dimethylaminobenzaldehyd ist viel weniger autoxydabel als der reaktionsträge Benzaldehyd, und zwar ist das Wasserstoffatom an der stark ungesättigten Carbonylgruppe des Dimethylaminobenzaldehyds viel fester gebunden als an der gesättigteren Carbonylgruppe des Benzaldehyds, also wird der Benzaldehyd leicht oxydabel sein. Die Richtigkeit der Theorie wurde durch das Verhalten der o-, m-, p-Methoxybenzaldehyde bestätigt.

Die Reduktionsmethode mit Zinkamalgam (cf. diese Fortschr., p. 34, 1913) hat Clemmensen (Ber., Bd. 46, p. 1837) auch auf fettaromatische Ketone übertragen. Es entstehen hierbei die entsprechenden Kohlenwasserstoffe, so dass das neue Verfahren auch zur Reindarstellung von Arylparaffinen geeignet ist. Die Reduktion aromatischer und aliphatischer Aldehyde sowie aliphatischer Ketone führte gleichfalls zu den Kohlenwasserstoffen.

Das chemische Verhalten einiger Ketone im Licht in Gegenwart von Sauerstoff haben Ciamician und Silber (Ber., Bd. 46, p. 3077) untersucht. Zylohexanon unterliegt gleichzeitig der Autoxydation und Hydrolyse, so dass hauptsächlich Adipinsäure und Capronsäure entstehen. Das o-Methylzylohexanon verhält sich ähnlich dem Menthon; es bildet sich hier zuerst die entsprechende Ketosäure, die Acetylvaleriansäure, und aus dieser dann Ameisensäure und Adipinsäure. m-Methylzylohexanon wird bei der Autoxydation weniger angegriffen. Es wurden Heptylsäure, eine Pimelinsäure und ein Lakton isoliert. Ähnlich verhält sich auch p-Methylzylohexanon; neben geringen Mengen Aldehyd entstanden eine Heptylsäure, eine Pimelinsäure und Lakton. Die Ausbeute an Produkten der Oxydation und

Hydrolyse steht in der Mitte zwischen der aus den beiden Isomere Die Autoxy-
des Methylheptenons verläuft im wesentlichen nach folgendem Schema:



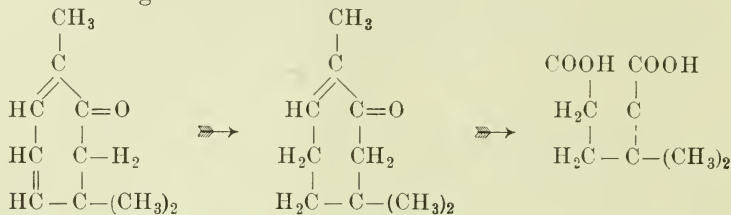
Monohalogenmonoketone hat Kötzt in Gemeinschaft mit Blendermann, Kárpáti und Rosenbusch (Lieb. Ann., Bd. 400, p. 47) nach dem von ihm ausgearbeiteten Verfahren dargestellt. (Einwirkung von Halogen auf die Ketone bei Gegenwart von Wasser und Calciumcarbonat.) Am leichtesten geht das Chlor in das Zylohexanon, am schwierigsten in das Zylopentanon. Die Ketone reagieren hierbei in der Enolform; das Halogen addiert sich an die doppelte Bindung, und durch Halogenwasserstoffabspaltung entstehen dann die α -Halogenketone. Von diesen sind die Chlorketone beständiger als die Bromketone. Der Ersatz des Halogens durch Hydroxyl gelingt in der Hexan- und Heptanreihe durch Behandlung mit Pottaschelösung (Kötzt, Blendermann, Rosenbusch und Sirringhaus, Lieb. Ann., Bd. 400, p. 55). Von den Reaktionen der Oxyketone ist bemerkenswert, dass α -Oxyzylohexanon ein Semicarbazon und ein Oxim bildet, das α -Oxyzyloheptanon dagegen nicht; beim Ersatz des Wasserstoffatoms gegen Alkyl verschwand auch beim Oxyzylohexanon die Reaktionsfähigkeit. Grignardlösung ist nur schwer mit den Ketonen in Reaktion zu bringen; aus α -Oxyzylohexanon entstand unter Äthylenabspaltung Zylohexanon. Mit Phenylhydrazin erhält man Osazone wie bei den Ketosen, überraschenderweise jedoch auch aus dem Methoxyzylohexanon.

Die Reduktion des Carvons mit Platinschwarz und Wasserstoff führt nach Vavon in stufenweiser Absättigung über das Carvotanacetone zum Tetrahydrocarvon. Diese merkwürdige Tatsache, dass sogenannter „naszierender“ Wasserstoff (aus saurer oder alkalischer Quelle) anders wirkt bzw. das Molekül an anderer Stelle angreift wie „freier“ Wasserstoff bei Anwesenheit von Platinmetall, hebt Wallach besonders hervor (Lieb. Ann., Bd. 403, p. 73). Die von ihm ausgeführte Reduktion des Carvoxims geht auch über das Carvotanacetoneoxim vor sich. Die Absättigung der im Kern befindlichen Äthylenbindung gelingt jedoch weniger leicht, und zwar wird die Oximgruppe durch den Palladiumwasserstoff angegriffen, so dass neben Tetrahydrocarvoxim in reichlicher Menge Carvaerylamin und Tetrahydrocarvon entstehen; Dihydrocarvoxim dagegen wird nach der gleichen Methode glatt zu Tetrahydrocarvoxim reduziert. Demnach scheint es, dass die im Carvon konjugiert zum Carbonyl befindliche Äthylenbindung weniger leicht reduziert wird als die vorhandene extrazyklische Doppelbindung; das Umgekehrte tritt aber ein, wenn die Bindungen isoliert vorkommen wie im Carvotanacetone und im Dihydrocarvon. „Für diese Erscheinungen bieten unsere heutigen Konstitutionsformeln keine Erklärung.“ Was nun die Ausführung dieser Reduktionen betrifft, so eignet sich am besten dazu das Verfahren von Skita, da hierbei die Reaktion langsamer verläuft als bei der Methode von Paal und unter den geeigneten Versuchsbedingungen sich sehr stark verlangsamt, sobald etwa 1 Mol. Wasserstoff aufgenommen ist.

Die katalytische Reduktion des Eucarvoxims führte zu einer bis dahin nicht bekannten Modifikation des Tetrahydroeucarvoxims (Schmelzpunkt

56 bis 57°). Für die partielle Reduktion des Eucarvoxims zu Dihydroeucarvoxim eignet sich hier besser der Paalsche Katalysator. Der Unterschied in der Leichtigkeit, mit der die beiden Äthylenbindungen im Eucarvoxim abgesättigt werden, ist ein sehr verschiedener; er entspricht aber ganz den beim Carvoxim beobachteten Resultaten.

Das dem Dihydroeucarvoxim zugrunde liegende Keton, das α -Dihydroeucarvon, hat nachstehende Konstitution, die durch den Abbau zu Dimethyladipinsäure bestätigt wurde.



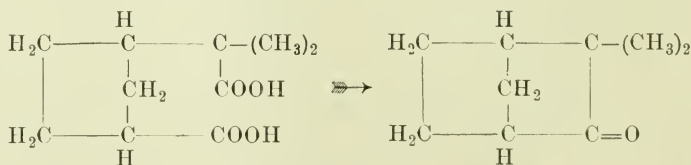
Unter dem Einfluss von Nickel bei Gegenwart von Wasserstoff bei einer Temperatur von 175 bis 180° wird nach Godehot (C. r., Bd. 158, p. 1807) das bizyklische Thujon in Thujamenthon umgewandelt.

Das von Beckmann zuerst dargestellte Dibrommenthon besitzt nach Cusmano (Atti R. Accad. dei Linc., Bd. 22, II, p. 569) die Konstitution des 2,4-Dibrommenthanon-3. Die Konstitution des Dibrommenthanons ergab sich einmal aus dem Bromieren von 4-Monobrommenthanon, wobei sich 2,4-Dibrommenthanon bildete, andererseits durch Überführung des Dibromids in Buccucampher (Diosphenol) durch Schütteln mit 2,5prozentiger Kalilauge.

Das von Rimini dargestellte Isomere des Santenons, das Isosantenon, ist ein gesättigtes Keton (Gazz. chim. ital., Bd. 43, II, p. 522; R. J. Lombardo di Scienze e Lettere, Bd. 46, p. 787). Das Isosantenonoxim liefert im Gegensatz zum Santenon beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure das Keton zurück. Oxydation mit Permanganat in der Kälte führte zu einer Verbindung $\text{C}_7\text{H}_{11}\text{COCO}_2\text{H}$, Oxydation in der Wärme oder mit Natriumhypobromit zu einer einbasischen gesättigten Säure $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_2$ vom Schmelzpunkt 38 bis 39°.

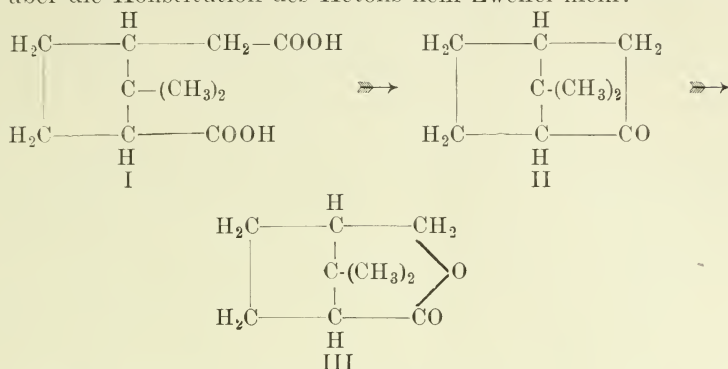
Aus Zibeth hat E. Sack (D.R.P. 35354, Kl. 12 o) durch Behandlung mit Alkali und Destillation mit Wasserdampf ein neues, nach Moschus riechendes Keton erhalten, welches mit dem Muscon Walbaums nicht identisch sein soll.

Durch trockene Destillation des Bleisalze der Camphencamphersäure erhielten Komppa und Hintikka (Ber., Bd. 47, p. 1550) Camphenilon. Da durch P. Lipp die Camphencamphersäure neuerdings synthetisiert worden ist, so ist hiermit auch die Totalsynthese des Camphenilons erzielt worden.

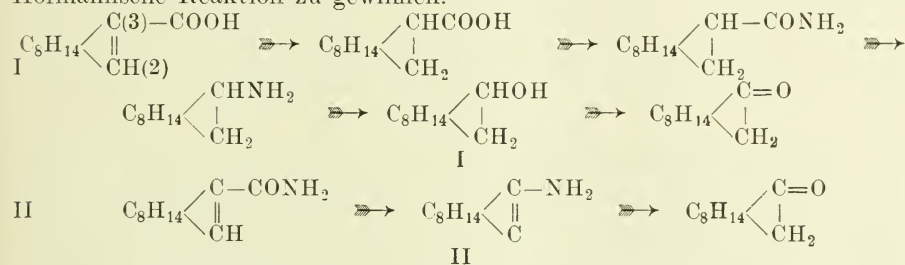


Bei der trockenen Destillation des Bleisalzes der schon vor Jahren von Komppa synthetisierten Homoapocamphersäure (I) gewann Komppa (Ber., Bd. 47, p. 933) Fenchocamphoron (II). Durch Oxydation mit Caroscher Säure wurde das Keton in Apocampholid (III) übergeführt. Da schon

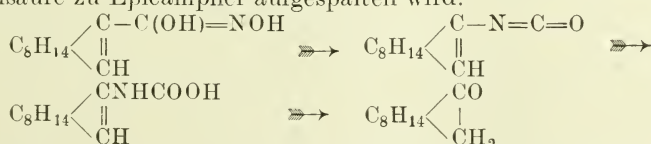
Wallach das Fenchocamphoron zur Apocampfersäure abgebaut hat, so herrscht über die Konstitution des Ketons kein Zweifel mehr.



In unserem vorjährigen Berichte konnten wir schon einiges über den von Bredt sowie Perkin jun. zu gleicher Zeit dargestellten Epicampher (β -Campher) mitteilen. Jetzt liegt eine sehr eingehende Arbeit vor über diese vom chemischen Standpunkt ebenso interessante Verbindung wie Campher (Bredt und Perkin jun., Journ. f. prakt. Ch., Bd. 89, p. 209). Was die Darstellung des Epicampfers betrifft, so wurde versucht, denselben aus der durch Reduktion von Bornylen-3-carbonsäure entstehenden Camphan-3-carbonsäure (I) sowie aus dem Bornylencarbonsäureamid (II) durch die Hofmannsche Reaktion zu gewinnen.



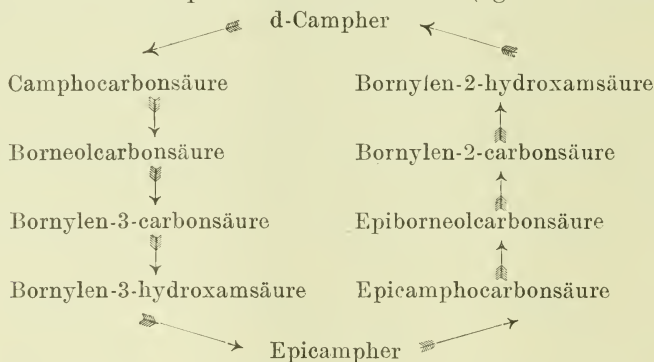
Die Überführung von α -Hydroxycamphan-3-carbonsäure in Epicampher haben wir schon früher besprochen, ebenso die Darstellung aus Bornylen-3-carbonsäureazid (cf. diese Fortschr., p. 60, 1912; und p. 129, 1913). Weniger gefährlich als das Azidverfahren ist die Gewinnung aus Bornylen-3-carbonsäuremethylester über die Bornylen-3-hydroxamsäure, welche beim Erhitzen mit kleinen Mengen Säuren unter Wasserabspaltung in Bornylenisocyanat übergeht, welches dann weiter über die Bornylen-carbaminsäure zu Epicampher aufgespalten wird.



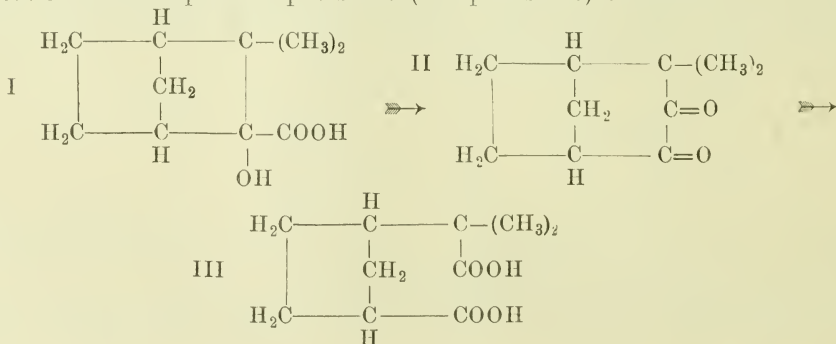
Das ganze Verhalten und die Eigenschaften des Epicampfers sind denen des Camphers sehr ähnlich. Bei der Oxydation geht er ebenfalls, wenn auch weniger leicht, in Camphersäure über.

Mit Natriumamid und Amylnitrit entstehen zwei stereoisomere Isosnitrosoepicampher, welche bei der Behandlung mit Formaldehyd und Salz-

säure Campherechinon liefern. Reduktion führt die beiden Isonitrosoepi-campher in Aminoepicampher über. Mit Natrium und Alkohol liefert Epi-campher Epiborneol; ein Epiisoborneol als Analogon zum Isoborneol gelang nicht zu isolieren. Aus dem Xanthogensäureester des Epiborneols entstand l-Bornylen; bei der Umwandlung des Epicamphers in Epicamphocarbon-säure und in Bromepicampher wird der Wasserstoff in der $< \text{CH}_2$ -Gruppe und nicht im $> \text{CH}$ -Rest substituiert. Die Verschiedenheit in der Kon-stitution des Camphers und des Epicamphers (Lagerung bei diesem zwischen einer tertiären und einer sekundären Gruppe) zeigte sich auch bei der Epi-camphocarbonsäure, denn diese liess sich, wenn auch sehr langsam, mit Natriumamalgam zu Epiborneolcarbonsäure reduzieren; besser zum Ziele führte auch hier die elektrolytische Reduktion. Die Epiborneolcarbonsäure, welche in vier Formen existiert, wurde über die Bornylen-2-carbonsäure in Campher übergeführt, so dass demnach der Kreis der Umsetzungsreak-tionen vollständig ist. d-Campher lässt sich in Epicampher überführen und dieser wieder in Campher zurückverwandeln (vgl. das Schema).



Bei der trockenen Destillation des Bleisalzes der Oxycamphenilän-säure (I) erhielt Hintikka (Ber., Bd. 47, p. 512) ein Diketon, Carbocam-phenilon (II). Die Reaktion verläuft analog der trockenen Destillation des Bleisalzes der mit der Oxycamphenilansäure homologen α -Fenchocarbon-säure, wo Wallach ein Diketon, das Carbofenchonon, erhielt. Bei der Oxydation des Carbocamphenilons entstand Camphencamphersäure (III); wenn man annimmt, dass dem Carbocamphenilon die dem Carbofenchonon analoge Konstitution zukommt, so wurde durch den Abbau des Diketons auch ein Beweis für die Richtigkeit der von Aschan angegebenen Kon-stitution der Camphencamphersäure (Camphensäure) erbracht.



Fortschritte auf dem Gebiete der Agrikulturchemie. I.

(Juli 1913 bis Juni 1914.)

Von

Dr. E. Blanck.

1. Bodenkunde.

In den früheren Berichten konnte wiederholt darauf hingewiesen werden, dass sich erfreulicherweise die Bodenkunde mehr und mehr zu einer selbständigen Wissenschaft auszubilden scheint. Eine wesentliche Förderung findet dieses Bestreben in den Bemühungen der internationalen Agrogeologenkongressen, allgemein anerkannte Methoden für die verschiedenen Zweige der Bodenforschung auszuarbeiten. Nunmehr ist am 31. Oktober 1913 zu Berlin die erste internationale Kommission zusammengetreten und hat eine einheitliche Regelung der mechanischen und physikalischen Bodenuntersuchung in die Hand genommen (Int. Mittlg. f. Bdk., Bd. IV, p. 1), so dass eine stetige Weiterentwicklung und Förderung auf diesem schwierigen Gebiete zu erhoffen ist. Zum Zwecke der Feststellung internationaler Grundsätze der chemischen Bodenanalyse tagte am 23./24. April dieses Jahres in München gleichfalls eine Kommission.

E. Blanck (Fühling, Bd. 62, p. 472), der die Wege und Ziele bodenkundlicher Forschung und Lehre beleuchtet, sieht eine wirkliche Förderung der Bodenkunde allerdings nur dann gewährleistet, wenn sie als selbständige Wissenschaft, zerfallend in zwei Hauptteile, wissenschaftliche Bodenkunde und Technologie des Bodens, gelehrt wird und zwar von Bodenkundlern, die infolge nicht nur ihrer Ausbildung, sondern ganz speziell auf Grund ihrer Forschungstätigkeit befähigt sind, beide Teilgebiete zu beherrschen.

Auf dem Gebiete der Bodenphysik sind einige Untersuchungen besonders beachtenswert. So gibt A. Atterberg (Int. Mittlg. f. Bdk., Bd. III, p. 291) sehr interessante Aufschlüsse über die die Bindigkeit und Plastizität erzeugenden Bestandteile der Tone. Auf Grund seiner Untersuchungen nimmt dieser Forscher für die nordischen Tone den Biotit als Plastizitätserzeuger in Anspruch, während es nach seiner Auffassung in den roten Verwitterungsböden südlicher Breiten der Hämatit und Limonit ist. S. Kopečky (Int. Mittlg. f. Bdk., Bd. IV, p. 138) bringt eine beachtenswerte Besprechung der physikalischen Eigenschaften des Bodens und ihrer Bestimmung und weist nachdrücklich auf die Notwendigkeit hin, die Ermittlung genannter Eigenschaften im natürlich gelagerten Boden und nicht mit Laboratoriumsbodenproben vorzunehmen. Bezüglich der Wasserkapazität vertritt er den Standpunkt, dass dieselbe nur durch eine einzige mathematische Grösse ausgedrückt werden könne, es mithin widersinnig sei, von „voller“, „absoluter“ und „minimaler“ Wasserkapazität zu reden und diese bestimmen zu wollen. A. Moskovicić (Mittlg. d. landw. Lehrk. f. Bodenkultur, Wien, Bd. II, p. 209) kommt dagegen bei seinen Studien über die grösste und kleinste Wasserkapazität zu dem Ergebnis, dass die letztere eine Eigenschaft derjenigen Bodenarten sei, welche für Wasser durchlässig sind. Durchlässig sind aber nur Böden, bei welchen ein Teil des Wassers der Schwerkraft folgen kann. Bei undurchlässigen Böden bleibt alles aufgenommene Wasser von der Schwerkraft unabhängig. Solche Böden besitzen daher überhaupt nur eine Wasserkapazität.

Die kleinste Wasserkapazität definiert er als das Maximum des in einem durchlässigen Boden nach Vertreibung eines Überschusses bei bestimmtem Dampfdruck, Luftdruck und Temperatur an der Oberfläche absorbierten, also von der Schwerkraft unabhängigen Wassers. Sie ist bei gleichem Dampfdruck, Luftdruck und Temperatur eine für jeden Boden in allen Zuständen desselben (ausser im aufgeschlämmten), in allen Lagerungsweisen und bei allen Korngrößen desselben konstante Grösse. H. Puchner (Int. Mittlg. f. Bdk., Bd. III, p. 141) tritt der bisher wohl allgemein verbreiteten Ansicht entgegen, dass die rückwirkende Festigkeit mit zunehmender Feinheit des Korns steigt, denn seine Untersuchungen haben ergeben, dass die höchste Kohäszenz der trockenen Feinerde unter sonst gleichen Umständen erzeugt wird durch möglichst gleichmässige Zusammenlagerung annähernd gleich grosser einzelner Mengen aller feineren Kornsortimente in möglichst gleichmässiger, aber vielfältiger Abstufung der Dimensionsgrenzen von 0,25 mm abwärts.

Die ausflockende Wirkung der Hydroxylionen auf Tone und tonige Böden bei der „Mergelung“ findet durch J. G. Maschhaupt (L. V. St., Bd. 83, Heft 5/6) eingehende Behandlung und G. Wiegner (L. V. St., Bd. 84, p. 283) betrachtet den Einfluss der Elektrolyte auf die Koagulation der Tonsuspensionen vom physikalisch-chemischen Standpunkt und legt überzeugend dar, dass die Ergebnisse der allgemeinen Kolloidchemie mit Erfolg auf das Verhalten des Tons in wässriger Suspension angewendet werden können, geradeso wie dieselben schon beim Studium des Basenaustausches erfolgreich herangezogen werden konnten, so dass das Anwendungsgebiet der Kolloidchemie ein immer weiteres wird.

O. Engels (L. V. St., Bd. 83, Heft 5/6), der den Einfluss des Kalkes auf die physikalische Beschaffenheit verschiedener Bodenarten studiert, bestätigt durch seine Ergebnisse im wesentlichen die früheren gleichartigen Untersuchungen E. Blancks und W. Thaers (vgl. die früheren Berichte). Eine Arbeit von A. Mansberg (L. J., Bd. 45, p. 29) hat den Einfluss einseitiger Düngung auf die Bodenbeschaffenheit zum Gegenstand. Es seien aus dieser folgende Ergebnisse mitgeteilt. Fortgesetzte einseitige Düngung mit Salpeter führte zu einer derartig ungünstigen Struktur des Bodens, dass eine auch nur einigermaßen befriedigende Bodengare nicht mehr zustande kommen konnte. Schwefelsaures Ammoniak wirkte nachteilig auf die Reaktion des Bodens, so dass sich nur ein wenig gedeihliches Bakterienleben entwickelte. Die Kaliparzellen stimmten im allgemeinen mit den Salpeterparzellen überein. Eine einseitige Superphosphatdüngung rief keine Veränderung der Bearbeitungsfähigkeit hervor. Infolge des Gipsgehaltes war aber eine vermehrte Löslichkeit der Mineralbestandteile zu beobachten. Die 18jährige einseitige Kalkung brachte vorzügliche Bodengare aber Armut an Kali mit sich. Magnesiadüngung ergab das nämliche Verhältnis, aber in geringerem Grade, während die mineralische Völdüngung günstige Struktur und bakterielle Verhältnisse erzeugte.

A. Petit (C. r. t. 155 p. 921) berichtet über die Nichtfixierung der P_2O_5 durch einen sauren Waldboden. Trotz seines hohen Humusgehaltes vermochte dieser keine P_2O_5 aus Monocalciumphosphat zu entnehmen. Er gab vielmehr eine ungefähr konstante Menge seines eigenen P_2O_5 -Gehaltes an die Phosphatlösung ab.

M. Berkmann (Int. Mittlg. f. Bdk., Bd. III, p. 1) untersucht den Einfluss der Pflanzenwurzeln auf die Struktur des Bodens und findet, dass der direkte wie indirekte Wurzeinfluss auf die Bewegung des Wassers einen Faktor darstellt, der nicht vernachlässigt werden darf, und dessen Berücksichtigung zur Erkenntnis der Vorgänge in der freien Natur unentbehrlich sei. Nach Versuchen von H. Burmester (Journ. f. L., Bd. 61, p. 135) ist das Bodenvolumen auf die quantitative Ausbildung der Wurzeln, was sowohl deren absolute Grösse als ihr Verhältnis zum Sprosssteil anbelangt, ohne Einfluss geblieben.

Sehr interessant sind die von P. Vageler (Pflanzer, p. 171, 1913) festgestellten Beziehungen zwischen Hygroskopizität des Bodens und Pflanzenwuchs. Auf Grund der von ihm festgestellten Hygroskopizitätswerte von Böden verschiedenster Gegenden Deutsch-Ostafrikas, die mit Hilfe der Wahrscheinlichkeitslehre verarbeitet wurden, gelangt der Autor zu nachstehenden wichtigen Folgerungen. Dort, wo im tropischen Niederschlagsgebiet von 500 bis 750 mm pro Jahr mit ausgeprägter Trocken- und Regenzeit Hochgrassteppen vorkommen, schwankt die Hygroskopizität des stets schweren Tonbodens um 16.21 ± 0.287 , wo lichter Busch auftritt besitzt der leichtere Boden eine Hygroskopizität von 2.36 ± 0.104 . Die zwischen beiden Extremen liegenden Vegetationsformationen, Buschsavanne, Busch mit hohem Grase usw., weisen mittlere Hygroskopizität und mittlere physikalische Eigenschaften auf. Aus der Voraussetzung, was in einem Klimagebiet gilt, muss auch in allen Klimagebieten Geltung haben, folgert der Verf., dass das Auftreten der Formationen durch die physikalischen Eigenschaften der Böden bedingt wird, die den Wasserhaushalt verursachen und zwar kehren im gleichen Klimagebiet die gleichen Bodeneigenschaften unter gleichen Formationen mit gleichmässig geringen Schwankungen wieder. Die Beurteilung der Böden entsprechend ihrer Formation wird damit exakt, zahlenmässig möglich und langandauernde Bodenuntersuchungen werden, wenn auch nicht ganz, unnötig. Für die Bodenkartierung wenig erschlossener Gebiete erscheint dem Verf. die Methode für aussichtsreich. Von G. Paris (Staz. sperim. agrar. ital., Bd. 46, p. 783) werden Beiträge zur Kenntnis der physikalischen Eigenschaften und chemischen Zusammensetzung der Waldecken und Waldböden beigebracht, während K. Sapper (Int. Mittlg. f. Bdk., Bd. IV, p. 52) über das Erdfließen, eine mit den Wasserverhältnissen und der Bodenstruktur eng zusammenhängende Erscheinung, und die sog. Strukturböden in polaren und subpolaren Gebieten eingehend berichtet. Auch durch P. Rohland (Kolloid-ZS., Bd. XII, p. 189) findet die Bodenbeweglichkeit vom kolloidchemischen Standpunkt nähere Behandlung.

C. v. Seelhorst (Journ. f. L., Bd. 61, p. 237), der über seine langjährigen Untersuchungen betreffend die Wasserbilanz und die Nährstoffverluste eines gebrachten Lehm- und Sandbodens referiert, findet, dass die Wasserverdunstung des ersten stets, sobald man längere Perioden in Rechnung stellt, grösser ist, als die des gebrachten Sandbodens. Die durch die Brache sowohl auf Sand wie Lehm entstehenden Nährstoffverluste erweisen sich in den verschiedenen Jahren zwar sehr schwankend, aber stets als sehr bedeutend. Die zur Auswaschung gelangten Magnesiummengen sind nur sehr gering, sie betragen im Durchschnitt etwa nur $\frac{1}{10}$ der Kalkmengen. Die Auswaschung der Schwefelsäure läuft nicht parallel mit der Höhe des Rückstandes, des Kalkes und der Magnesia. E. Grohmann (Journ. f. L., Bd. 62, p. 121) ver-

mag auf Grund langjähriger Beobachtungen über das Schwanken des Grundwasserstandes der Stadt Dresden zu zeigen, dass die Auffassung von dem allgemeinen Rückgange des Grundwassers Berechtigung hat. Er glaubt eine Erklärung darin zu finden, dass die Aufnahmefähigkeit des Bodens für Regenwasser geringer wird und das Rückhaltungsvermögen für Wasser geschwächt ist. Hierfür können nach seiner Ansicht Bearbeitung und Bebauung des Bodens in Frage kommen.

J. König, J. Hasenbäumer und R. Krönig (L. J., Bd. 46, p. 165) berichten über die Trennung der Bodenteile nach dem spezifischen Gewicht und die Beziehungen zwischen Pflanze und Boden. Ihre Untersuchungen ergeben u. a., dass je reichlicher die spezifisch leichteren Anteile in einem Boden enthalten sind, um so mehr Nährstoffe sich in ihm finden und um so grösser dementsprechend seine Fruchtbarkeit ist. Auffallend erscheint auch die Feststellung, dass die die meisten Nährstoffe enthaltenden Fraktionen, stets auch die grösste Menge SiO_2 , Fe_2O_3 und Al_2O_3 , also Kolloide, führen. Der Humus hängt so innig mit diesen Mineralstoffen zusammen, dass er sich nicht mehr mechanisch hiervon trennen lässt. Dies spricht für seine Gegenwart als komplexe Salzbildung, Humatsilikat, im Boden. Es mag noch erwähnt sein, dass die Zentrifuge bei ihren Untersuchungen mit Erfolg benutzt werden konnte.

M. X. Sullivan und F. R. Reid (U. S. Dep. of Agr. Bull. 86) weisen auf die katalytischen Vorgänge im Boden hin. Sie vermögen zu zeigen, dass durch das Glühen die katalytische Kraft, wenigstens mancher Böden, wenig herabgedrückt wird, also durch einen anorganischen Körper verursacht sein dürfte. Die katalytische Fähigkeit erweist sich nach ihren analytischen Befunden direkt abhängig vom Mangangehalt der Böden, kaum dagegen vom Gehalt an Eisen. Den von König gefundenen Zusammenhang zwischen katalytischer Kraft und Humusgehalt vermögen sie nicht zu bestätigen, es gelingt ihnen nicht einmal einen organischen Körper aus dem Boden zu extrahieren, der katalytische Wirkung aufwies. Auch nach H. Kappen (Fühling, Bd. 62, p. 377) wird die katalytische Kraft des Bodens nicht wesentlich durch Enzyme und Mikroorganismen erzeugt, vielmehr wohl durch die kolloiden Bestandteile des Bodens. Doch hiermit sei die Sachlage noch keineswegs als geklärt zu betrachten, denn für einen Teil der katalytischen Reaktionen ist die Bildung zersetzlicher Zwischenverbindungen anzunehmen, doch stösst bei den Kolloiden des Ackerbodens die Bildung superoxydartiger Zwischenprodukte auf Schwierigkeiten, so dass die Aufklärung dieser Frage weiteren Untersuchungen überlassen werden muss.

O. Lemmermann und L. Fresenius (L. J., Bd. 45, p. 127) setzen im Berichtsjahre ihre Untersuchungen über die Ammoniakverdunstung im Boden fort und gelangen zu dem Ergebnis, dass ein jeder Boden sich hinsichtlich der Absorption von Ammoniak individuell verschieden verhält und der Einfluss des CaCO_3 auf die Verflüchtigung des $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ gleichfalls sehr verschiedenartig ist, was vom Charakter des Bodens sich als abhängig erweist. Die Ammoniakabsorption beruht fast vollständig auf Basenaustausch der zeolithartigen Substanzen des Bodens. Die Verdunstungsgrösse des Ammonkarbonates scheint von der absolut vorhandenen Menge des N abhängig zu sein, ebenso die Menge des austauschbaren K_2O von Einfluss auf die Wirkung bei der Festlegung des Ammoniaks.

Wie auf dem Gebiete der Bodenphysik, so macht sich auch auf dem der Bodenchemie immer mehr der Einfluss der Kolloidchemie fühlbar, ja z. T. wird der bodenkundliche Stoff völlig beherrscht von den Anschauungen der neuzeitlichen physikalischen Chemie. Einen Einblick in die in dieser Beziehung bisher geleisteten Fortschritte gewähren u. a. die übersichtlichen Zusammenstellungen von H. Niklas (Int. Mittlg. f. Bdk., Bd. III, p. 383) sowie die kritischen Beiträge zu dieser Frage von H. Brehm (Kolloid-ZS., Bd. III, p. 17). Besonders im Vordergrund des Interesses steht in der Bodenchemie das Problem von der Beschaffenheit und Zusammensetzung der Bodenlösungen. J. M. Murawljansky (La Pedologie, p. 23, 1913) berichtet über ultramikroskopische Untersuchungen von Bodenlösungen. Nach ihm sind die Bodenauszüge Pseudolösungen; alkalische Auszüge besitzen einen deutlichen Kegel und liefern eine grössere Anzahl von Submikronen als die entsprechenden wässerigen Auszüge, während salzsaure Auszüge keinen Kegel geben. Die Bodensalze scheinen auf Kosten der Zerstäubung von Additionsprodukten gebildet zu werden, was mit den Versuchen von Gedroiz harmonisieren würde, nach welchen die Bodenkolloide hauptsächlich zu den organischen Stoffen gehören. Die Untersuchungen führte der Verf. an Schwarzerden aus. Nach E. A. Mitscherlich (L. J., Bd. 46, p. 413) bilden Lösung und Absorption im Boden einen Kreisprozess und unterliegen darum gleichen Gesetzen. Es scheint ihm, dass die von ihm aufgestellten Lösungs- und Absorptionsisothermen für landwirtschaftliche Probleme die zweckmässigsten sind, da sie einen Einblick gewähren in das verschiedenartige Verhalten der Nährstoffe zum Wasser und zum Boden, da sie ferner zeigen, inwieweit die Salz mengen reversibel gelöst und absorbiert werden können und inwieweit sie irreversibel gelöst und absorbiert sind. Sie geben einen Aufschluss über die im Maximum unter den betreffenden konstanten Bedingungen löslichen und absorbierbaren Mengen und gleichzeitig über die unter diesen Bedingungen auftretende Sättigungskonzentration der Lösung. A. D. Hall, H. E. Brenchley und L. M. Underwood (Phil. Trans. of the Royal Soc. of Engl., Bd. 204, p. 179, 1913) studieren die Bodenlösung und die mineralischen Nährstoffe des Bodens sowie die Wirkung der Dünger auf die Konzentration der Bodenlösung und gelangen zu dem Schluss: Die Zusammensetzung der Bodenlösung, welche die Entwicklung der Pflanze bestimmt, hängt ab von der im Boden befindlichen Menge an P_2O_5 und K_2O , wie auch von der Art der Verbindungen dieser beiden Elemente, welche durch die Düngung verändert werden, ohne dass man jedoch bis jetzt wusste, welcher Art diese Verbindungen sind.

Aber auch der Löslichkeit der Bodenkonstituenten wird besondere Beachtung geschenkt. So findet H. Fischer (Int. Mittlg. f. Bdk., Bd. III, p. 331), dass die Löslichkeit der als solche auftretende Minerale Biotit, Muscovit und Phonolith in mit CO_2 -gesättigtem Wasser nicht in Übereinstimmung mit den bei Pflanzenkulturen ermittelten Befunden von Prianischnikow, Biéler-Chatelan und Blanck steht. Nach ihm gibt der Biotit weit weniger K_2O an jenes Lösungsmittel ab als der Phonolith, während die Pflanzenkulturen genannter Autoren das umgekehrte Verhalten dargetan haben. Die leichtere Kaliabgabe des Biotits an die Pflanzen im Vergleich zu der des Muscovits und der Feldspate erklärt er durch den leicht stattfindenden kristallographischen Abbau des dunklen Glimmers. E. Blanck (L. V. St., Bd. 84, p. 399) kommt auf Grund seiner Vegetationsversuche mit Hafer und Erbsen auf Graniten, Porphyry und kristalinem Schiefer zu dem Ergebnis, dass die Ernten

auf den Eruptivgesteinen zwar höher ausgefallen sind als auf dem kristallinen Schiefer, aber dass dieser die in ihm enthaltenen Nährstoffe (K_2O , CaO , P_2O_5) unstreitig leichter an die Pflanzen abzugeben vermag. Weiter brachten die Versuche eine Bestätigung des früher abgeleiteten Satzes, dass das Glimmerkali bedeutend leichter den Pflanzen zugänglich ist als das der Feldspate. Die vom Verf. früher (vgl. vor. Ber.) ausgesprochene Ansicht, nach welcher die klastischen Sandsteine bei der Ernährung der Pflanzen, insofern sie nämlich als Standort im unverwitterten aber zertrümmerten Zustande herangezogen werden, eine besondere Ausnahmestellung anderen Gesteinen gegenüber einnehmen, findet gleichfalls durch vorliegende Arbeit eine weitere Stütze. W. H. Fry (Journ. of Ind. and Engin. Ch., Bd. V, p. 664) vermag bezüglich der in HCl unlöslichen P_2O_5 im Boden festzustellen, dass nur geringe Mengen P_2O_5 salzsäureunlöslich sind, und dass der grösste nicht mit HCl ausziehbare Phosphorsäureanteil zwar in löslicher Form zugegen ist, aber vor der Einwirkung der Säure geschützt wird, wie z. B. die in den Quarzen eingeschlossenen Apatitnadelchen. Ferner weist A. C. de Jongh (Int. M. f. Bdk. IV, p. 32) auf die Löslichkeitsverhältnisse der Phosphate in den Boden Javas hin und G. S. Fraps (Journ. of Ind. a. Eng n Chem. 5, p. 416) zeigt im Gegensatz zu Lipman (ebenda 4, p. 663), dass Bodenphosphate durch Glühen löslicher in conc. Cl . werden. Die von Valmari (Abh. d. Agr. wiss. Ges. Finnland, Heft 3) beigebrachten Untersuchungen über die Lösbarkeit und Zersetzungsfähigkeit der N-verbindungen des Bodens können leider hier nur erwähnt werden. Der Beschaffenheit der wasserhaltigen Tonerdesilikate ist durch die Arbeiten von R. Gans neuerdings wiederum erhöhte Aufmerksamkeit geschenkt worden. R. Gans (C. f. Min. etc., p. 699, 1913) vertritt, da sich der Basengehalt einzig und allein nach dem Gehalt an Al_2O_3 richtet und dieser bestimmend für die Höhe des Basengehaltes ist, den Standpunkt, dass dieses nur durch eine engere Bindung der Tonerde und Basen zu erklären sei, und man auf Grund ihres konstanten Molekularverhältnisses berechtigt sei, diese Aluminatsilikate als chemische Verbindungen zu betrachten. Ihre kolloidale Natur spreche jedoch nicht gegen eine solche Annahme. Gegen die Ausführungen von Gans wendet sich H. Stremme (C. f. Min etc., p. 80, 1914), und es entwickelt sich eine ausgedehnte Polemik über diesen wichtigen Gegenstand (C. f. Min. etc., p. 273 und p. 365, 1914), woran auch G. Wiegner (C. f. Min. etc., p. 262, 1914) teilnimmt. Auch E. Blanck (Fühling, Bd. 62, p. 560), der eine kritische Übersicht der geschichtlichen Entwicklung der Kenntnis von der Beschaffenheit der sog. Bodenzeolithe gibt, gelangt zu dem Ergebnis, dass nach dem heutigen Stande unserer Kenntnis in den „Bodenzeolithen“ keine Körper vorliegen, die den Zeolithmineralien gleichwertig seien. Hiergegen spreche vor allen Dingen ihr Entstehungsakt, man habe es vielmehr mit Gelgemischen, die Absorptionsverbindungen im Sinne van Bemmels bilden, zu tun. Er schlägt daher vor, in Zukunft nur noch von adsorptionsfähigen Gelgemischen im Boden zu sprechen. In einer anderen Arbeit (Int. Mittlg. f. Bdk., Bd. III, p. 527) bespricht R. Gans die Charakterisierung des Bodens nach der molekularen Zusammensetzung des durch HCl zersetzlichen silikatischen Anteils des Bodens (zeolithische Silikate). Dieser zeigt dieselbe Zusammensetzung und Verhalten wie die künstlichen Aluminatsilikate und kommt als Verwitterungsprodukt im Boden verunreinigt vor. Seine Zusammensetzung ist 3^+ Mol. SiO_2 : 1 Mol. Al_2O_3 : 1 Mol. Base. Ausserdem empfiehlt Gans die molekulare Umrechnung der nach

der HCl-Methode gefundenen Analysenresultate, weil dieselbe einen bedeutend klareren Einblick in die Zusammensetzung und Entstehungsverhältnisse gestatte, desgleichen hält er die Bestimmung der Hygroskopizität von grösster Wichtigkeit.

Der Streit um die Natur der Humussäuren dauert noch fort. Br. Tacke, A. Dönsch und Th. Arnd (L. J., Bd. 45, p. 198) geben weitere Belege für ihre Auffassung von der Säurenatur der Humussäuren. Zu der vielumstrittenen Frage hat nunmehr auch P. Ehrenberg Stellung genommen und gelangt in Gemeinschaft mit F. Bahr (Journ. f. L., Bd. 61, p. 427) zu dem Resultat, dass im Moostorf zweifellos Säuren enthalten sind und dass die sog. Humuskolloide zum grössten Teil aus einer Substanz bestehen, die sich elektrolytisch wie eine drei- oder vierbasische Säure verhält. Doch vermag sie keine dementsprechend aufgebauten Salze zu bilden. Die Ursache hierfür ist der amorphe Zustand, demzufolge die Säure mit ihren Salzen in allen Verhältnissen feste Lösungen zu bilden vermag. Die Affinität der Säure zu einer bestimmten Base ist daher eine mit dem Grade der Sättigung sich ständig ändernde Grösse, die für vollkommene Sättigung sehr klein ist, bei Abspaltung der Base aber rasch wächst und schliesslich sehr hohe Werte annimmt. Aus welchem Grunde sich vermutlich die Fähigkeit der Humussäure erklärt, starke Säuren wie HCl und H_2SO_4 usw. in Freiheit zu setzen. Ferner gibt S. L. Jodidi (Journ. Franklin Inst., Bd. 176, p. 565) einen Überblick über den derzeitigen Stand unserer Kenntnis vom Humus, sowohl was Entstehung, Zusammensetzung wie Einfluss auf Pflanze und Boden anbelangen. O. Loew (L. J. Bd. 46, p. 161) weist auf die Existenz gleichfalls saurer Böden, jedoch mineralsaurer Böden hin, die ihre saure Natur ihrem Tongehalt verdanken. O. Schreiner und S. J. Skinner (U. S. Dep. of Agr. Bull., 87) geben Aufschluss über die N-haltigen Bestandteile des Bodens und ihre Wirkung auf die Fruchtbarkeit desselben. Weiter geht O. Schreiner in Gemeinschaft mit B. E. Brown (U. S. Dep. of Agr. Bull., 90) auf das Vorkommen und die Beschaffenheit der organischen Substanz im Boden ein. Desgleichen berichtet E. C. Shorey (U. S. Dep. of Agr. Bull., 88) über diesen Gegenstand, doch kann auf Einzelheiten aller dieser Arbeiten hier nicht näher eingegangen werden.

W. Vernadsky (La Pedologie, p. 1, 1913) lenkt die Aufmerksamkeit auf die Bedeutung der Gase im Boden. Er stellt den Satz auf: Ein seiner Gase entkleideter Boden ist kein Boden; und sind die Böden nach ihm als das Gebiet der Gasemanation der Erdrinde aufzufassen; sie sind das Medium, indem sich der Kreislauf des N abspielt, in dem ferner O, CO_2 , H und CH_4 ständig bei biochemischen Vorgängen ausgeschieden werden. Die Gesamtheit dieser Prozesse bedarf noch sehr der eingehenden Erforschung. Sodann empfiehlt der Verf., was nicht unerwähnt bleiben mag, das Augenmerk auf Rb im Boden zu richten, da dieses überall neben K vorhanden sein dürfte und vielleicht Bedeutung für die Pflanze habe.

Th. T. Periturin (An. d. l'Inst. agr. d. Moscou, Bd. XIX, p. 1) führt Vegetationsversuche aus zur Klärung der Frage und Ursache nach der Bodenmüdigkeit. Er kommt zu dem Ergebnis, dass die Bodenlösungen von abgebauten Böden irgendwelche den Pflanzen schädliche Stoffe enthalten, die nach einer Filtration durch Kohle beseitigt werden können. Kochen der Bodenlösung vernichtet nicht immer die schädlichen Substanzen. Für Lösungen von Böden, die keiner Getreidekultur gedient hatten, vermochte er keinerlei

schädliche Substanzen nachzuweisen. Die Bodenauszüge sind nicht nur für gewisse Pflanzen schädlich, sondern scheinen überhaupt das Pflanzenwachstum zu benachteiligen, so dass nicht von einer spezifischen oder toxischen Wirkung auf bestimmte Arten oder Gattungen gesprochen werden kann.

Nach E. J. Russell und J. Golding (*Journ. of Agric. Sc.*, p. 27, 1912) lässt sich die sog. „Rieselmüdigkeit“ auffassen als Folge einer starken Entwicklung eines die Bakterien erdrückenden Faktors, der offenbar biologischer Art ist. Sie empfehlen teilweise Sterilisation zur Hebung des Übels. In einer weiteren Arbeit führt Russell gemeinsam mit H. B. Hutchinson (*Journ. of Agric. Sc.*, Bd. V, p. 152) die Folgen einer teilweisen Sterilisation auf das Bakterienleben des Bodens näher aus. Die schädliche Wirkung der Dampfsterilisation ist nach O. Schreiner und E. C. Lathrop (*U. S. Dep. Agr. Bull.* 89) als Folge der Entstehung von Dihydroxystearinsäure anzusehen. Durch geeignete Düngung und Fruchtwechsel lässt sich deren schädlicher Einfluss beseitigen und es gedeihen dann die Pflanzen besser in den sterilisierten als nicht erhitzten Böden. Wie P. L. Gainey (*C. f. B.*, Bd. 39, p. 584) zeigt, liessen Bodenproben, behandelt mit Toluol, CS_2 und Chloroform bei Zusätzen von 0,5–1 %, Erhöhung der Bakterienzahl erkennen, grössere Gaben wirkten herabmindernd, doch auf die Protozoen weniger als auf die Bakterien. Topf- und Feldversuche liessen auf dasselbe Verhalten schliessen.

G. Zuccari (*Gaz. chim. ital.*, Bd. 43 II, p. 398) berichtet über das As als normalen Bestandteil des Bodens. Dasselbe wurde parallel dem Eisengehalt vorhanden gefunden, wenn sich auch kein bestimmtes Verhältnis zwischen beiden Substanzen nachweisen liess.

Auch auf dem Gebiete der regionalen Bodenkunde sowie der Lehre von der Verwitterung sind im Berichtsjahre mehrere Arbeiten zu verzeichnen, die unsere Kenntnisse in genannter Hinsicht vertieft haben. So gibt zunächst Chr. Ohly (*Int. Mittlg. f. Bdk.*, Bd. III, p. 411) eine sehr interessante Übersicht über die klimatischen Bodenzonen und ihre charakteristischen Bodenbildungen und B. Frosterus (*Geotekniska Meddlg. Helsingfors*, No. 12) nimmt Stellung zur Frage nach der Einteilung der Böden im Moränengebiet N-W-Europas, während wir H. Stremme (*Branca-Festschr.*, p. 16, 1914) eine Zusammenstellung der klimatischen Bodentypen Deutschlands verdanken. E. Blanck und J. M. Dobrescu (*L. V. St.*, Bd. 84, p. 427) bringen dagegen weitere Beiträge zur Beschaffenheit rotgefärbter Bodenarten bei und zeigen, dass die Methode von van Bemmelen zur Ermittlung des Kolloidgehaltes der Böden zu diesem Zwecke nicht zu verwerten ist, wohl aber Mitscherlich-Rodewalds Bestimmung der Hygroskopizität gute Dienste leistet. Zwischen Roterde und rotgefärbter Erde besteht nach ihren Untersuchungen ein Unterschied, der in der Menge der kolloidalen Bestandteile beider Bodenarten seine Ursache zu haben scheint. A. Luz (*Kolloid-ZS.*, Bd. 14, p. 80) behandelt den Laterit im Lichte der Kolloidchemie und nimmt für seine Entstehung folgenden Vorgang an. Unter Einwirkung von Wasser bei Abwesenheit von Humussäuren, werden die gesteinsbildenden Minerale hydrolytisch gespalten, wobei Mg -, Ca -, K - und Na -Silikate mit dem Wasserfortgeführt werden, während kolloides Tonerdesilikat und kolloides Eisenhydroxyd zurückbleiben, ersteres von beiden zerfällt weiter in kolloides Tonerdehydrat und kolloidale SiO_2 , von denen das Tonerdehydrat unter dem Einfluss tropischer Temperatur in kristallisierten Hydrargillit übergeht und das kolloide Eisenhydroxyd in kristallisierten Limonit verwandelt wird.

Doch scheint in manchen Fällen aus dem Gemenge des Eisenhydroxyd- und SiO_2 -Gels kristallisiertes gelbgrünes Eisensilikat zu entstehen. Vielleicht wird auch aus dem Hydrargillit unter Wasserabgabe Diaspor gebildet. Von K. Sapper (Geogr. ZS., Bd. 20, p. 5) werden beachtenswerte Beiträge über die Abtragungsvorgänge in den regenfeuchten Tropen und ihre morphologischen Wirkungen geliefert und B. Frosterus (Int. Mittlg. f. Bdk., Bd. III, p. 99) macht auf die mannigfaltigen Bodenauslaugungsvorgänge in humiden Gegenden aufmerksam, wogegen F. Wohltmann (Jahrb. d. D. L. G., Bd. 28, p. 246) eine Anleitung gibt, wie der Tropenwirt seinen Boden für die Anlage von Pflanzenkulturen auszuwählen hat.

K. Vogel v. Falkenstein (Int. Mittlg. f. Bdk., Bd. IV, p. 105) berichtet eingehend über die sog. Molkenböden des mittleren Bundsandsteins, nach seinen Untersuchungen haben dieselben nichts mit dem Ortsteinbildungsprozess als vermeintliche Bleicherden zu tun, sie sind vielmehr normale Verwitterungsböden der Sandsteine gewisser Bundsandsteinhorizonte. Auch R. Hornberger (Int. Mittlg. f. Bdk., Bd. III, p. 353) neigt ähnlichen Anschauungen zu. Auf das Vorkommen von Bleicherde und Ortstein in den Schlickböden der Nordsee macht dagegen F. Schucht (Int. Mittlg. f. Bdk., Bd. III, p. 404) aufmerksam. Die experimentellen Untersuchungen B. Aarnios (Int. Mittlg. f. Bdk., Bd. III, p. 131) zur Ermittlung der Ausfällung des Eisens in Podsolböden lassen erkennen, dass sowohl Elektrolyte, von denen in den Böden die wichtigsten Schwefel- und Phosphorsäure sind, wie auch kolloidale SiO_2 und Humusstoffe dieselbe verursachen. Die Wanderung des Eisens im Boden geht vor sich in der Form von Ferroverbindungen, welche durch die reduzierende Wirkung der Humusstoffe aus Ferrisalzen entstehen, ferner als Eisenhydratsol in Bodenlösungen, welche arm an Elektrolyten sind und einen hohen Gehalt an Humusstoffen aufweisen. Diese Verhältnisse herrschen gewöhnlich in den sandigen Podsolböden, in diesen wandert das Eisen in tieferen Schichten und bildet dort, falls die Ausfällungsbedingungen günstig sind, Ortstein.

H. Lotz (Ber. oberhess. Ges. f. Natkd., N. F., 4, p. 70, N. J. f. Min., Bd. II, p. 180, 1913) untersucht die Verwitterung gesteinsbildender Minerale unter dem Einfluss von SO_2 . Es verläuft dieser Prozess unter Fortführung fast aller Basen und führt derselbe zur Anreicherung von $\text{SiO}_2(\text{TiO}_2)$. Fe_2O_3 und Al_2O_3 werden im Gegensatz zur normalen Verwitterung am stärksten gelöst. Von den untersuchten Mineralen unterliegen die Feldspate, Glimmer, Quarz, Titaneisen, Magneteisen und Roteisenstein am wenigsten der SO_2 -Verwitterung. W. Meigen und H. G. Schering (Mittlg. bad. geol. Land., Bd. VII, p. 643) liefern wichtige Beiträge zur chemischen Verwitterung des Lösses und schliesslich sei noch erwähnt, dass von K. Stamm (Int. Mittlg. f. Bdk., Bd. III, p. 50) die Wirkungen des Windes in ihrer Bedeutung für Bodenkunde und Ackerbau gewürdigt werden.

Bezüglich der Bodenanalyse ist auf folgende Arbeiten im Berichtsjahre hinzuweisen. Beachtenswert sind hier die Beiträge von R. Albert und O. Bogs (Int. Mittlg. f. Bdk., Bd. IV, p. 181), welche über schnelle Methoden zur Bestimmung des Humus- und Wassergehaltes berichten sowie eine schnelle Bestimmung des spezifischen Gewichts des Bodens zeigen. Ferner macht R. Hornberger (L. V. St., Bd. 82, p. 299) auf die Titansäure als Fehlerquelle bei der Bestimmung des P_2O_5 nach der Molybdänmethode aufmerksam und zeigt einen Weg, diese Fehlerquelle zu vermeiden. Desgleichen berichtet er

(L. V. St., Bd. 82, p. 303) über ein verbessertes Trocknungsverfahren im elektrisch geheizten Vakuumexsikkatur zur Bestimmung der Hygroskopizität.

Graf Leiningen (Naturw. Z. f. Forst- u. Landw., 12, p. 114) äussert sich schliesslich, was noch hervorgehoben sein mag, zur Frage der Bodenkartierung. Er wünscht eine Trennung der geologischen von den Bodenkarten.

2. Düngung und Pflanze.

Die Festlegung der Grundlagen einer exakten Düngerlehre nimmt auch im vorliegenden Berichtsjahre einen Teil der agrikulturchemischen Untersuchungen in Anspruch. E. A. Mitscherlich (Fühling, Bd. 63, p. 75) stellt seine Versuche und Methodik zur Beurteilung des Düngebedürfnisses des Bodens nochmals zusammen, aber nicht allerseits findet seine chemische Bodenanalyse, ausgeführt mit CO_2 -gesättigtem Wasser, volle Anerkennung. Namentlich wendet sich O. Lemmermann (L. V. St., Bd. 83, p. 345 und Int. Mittlg. f. Bdk., Bd. III, p. 572) gegen diese, sowie gegen die von Mitscherlich s. Z. aufgestellte Behauptung, dass dieselbe in stande sei, die im Boden vorhandenen Nährstoffe, welche die Pflanze aufzunehmen vermöge, zu ermitteln. Hiergegen wird von E. A. Mitscherlich (L. V. St., Bd. 83, p. 401) hervorgehoben, dass das Problem vor einigen Jahren seiner Lösung näher gestanden habe, wie dies zurzeit der Fall sei, dass aber die ausserordentlichen Schwierigkeiten der Versuchsanstellung es nicht gestatten, schon in kurzer Zeit die genannte Frage als erledigt und gelöst zu betrachten. Auch Th. Pfeiffer und E. Blanck (L. V. St., Bd. 84, p. 93) vermögen nicht ganz die Auffassung Mitscherlichs zu teilen. Sie bringen anschliessend an ihre früheren Untersuchungen über die Säureausscheidung der Wurzeln und die Löslichkeit der Bodennährstoffe in kohlensäurehaltigem Wasser neues Material für das Verhalten des Hafers und der Lupinen verschiedenen P_2O_5 -Quellen gegenüber bei. Sie vermögen zu zeigen, dass die Lupinen eine gewisse Abneigung gegen leichter lösliche Phosphate im Gegensatz zum Hafer besitzen, und es spricht daher die Vorliebe der Lupinen für schwer zugängliche Phosphorite für eine Mitwirkung organischer Säuren im Wurzelsaft beim Lösungsvorgange. Da die Lupinen die P_2O_5 -Quellen bei Vermeidung von NH_4NO_3 sogar noch besser ausgenutzt haben, so kann von einer Unterstützung des NH_4NO_3 beim Lösungsprozess für diese Pflanzenart nicht die Rede sein. Stellt man sich ferner auf den Standpunkt, dass bei Zerealien dieser N-Dünger in anderer Weise zur Geltung kommt, so ist der Unterschied im Aufschlussvermögen beider Pflanzenarten noch ein weit schärferer. Desgleichen bringt E. Blanck (Journ. f. L., p. 129, 1914) weitere Beiträge zur Frage des Wurzelauftschliessungsvermögens der Gramineen und Leguminosen, namentlich in Beziehung auf die Mineralbestandteile des Bodens, bei. J. Lende (Medd. norske Agrselsk. Kristiania, Bd. V, p. 65) gelangt bei seinen Studien über Luxuskonsumtion zu dem Ergebnis, dass für jede Boden- und Pflanzenart eine bestimmte Grenze der Düngung besteht, die nicht überschritten werden darf, wenn nicht Luxuskonsumtion betrieben werden soll. Diese Grenze wird gewöhnlich mit der für die Rentabilität der Düngung zusammenfallen. Die Gefahr der Luxuskonsumtion ist bei einseitiger Düngung am grössten, kann aber auch für P_2O_5 und K_2O bei allseitiger Düngung eintreten, aber diejenigen Düngermengen, die in allseitiger Mischung Luxuskonsumtion erzeugen, sind bedeutend grösser, als wenn sie einseitig verwendet werden. Die Mengen, welche die gewöhnlichen Kulturpflanzen durch Luxuskonsumtion dem Boden entziehen, sind für

K_2O bedeutend grösser als für P_2O_5 . Geeignete N-Zufuhr in Gestalt von Salpeter wird die Erscheinung verringern, wird jedoch die Salpetergabe derartig gesteigert, dass Lagerpflanzen entstehen, so tritt abermals Luxuskonsumtion für K_2O und P_2O_5 ein.

Mitscherlich hat früher festgestellt, dass die Pflanzen zu welken beginnen, wenn der Boden ungefähr noch die dreifache Menge des hygroskopischen Wassers zurückhält, absterben sollen sie erst, wenn der Boden nur noch hygroskopisches Wasser führt. Th. Pfeiffer, E. Blanck und K. Friske (L. V. St., Bd. 82, p. 237) vermögen dagegen zu erweisen, dass unter Umständen nicht nur das hygroskopisch gebundene Wasser, sondern bedeutend grössere Mengen für das Pflanzenwachstum wertlos sind und zwar um so mehr, je höher die Hygroskopizität ist. Der in gleicher Arbeit studierte Einfluss des Wassers auf die Erzielung von Maximalerträgen in Vegetationsgefässen kann hier nicht näher besprochen werden. C. Luedecke (Kulturtechniker, Bd. XVIII, p. 23) berichtet ebenfalls über gleichen Einfluss auf den Ertrag von Wiese und Weide, indem er die Versuche von O. Pitsch in Wageningen, H. von Feilitzen in Jönköping und C. von Seelhorst in Göttingen zusammenfassend behandelt. Ferner erläutert er (Kulturtechniker, Bd. XVIII, p. 101) das Gesetz vom Minimum und das Verhalten zwischen Regenfall und Sickerwasser bei Brachland. Über die Sicherstellung des Wasserbedarfs des Waldes äussert sich H. Vater (57. Ber., Vers. sächs. Forstver. Meissen).

Die Untersuchungen zur Beantwortung der Frage nach dem Düngewert des Phonolithkalis haben auch im vorliegenden Berichtsjahre kaum abgenommen. Erwähnt sei hier aber nur die Arbeit von R. Neumann (Fühling, Bd. 63, p. 278) über den sog. Vulkanphonolith. Dieser verhält sich nach seinen Versuchen sowohl in Gefässen wie auf freiem Lande wie der gewöhnliche Phonolith und besitzt eine für die Praxis in Betracht kommende N-sammelnde Fähigkeit, wie behauptet wurde, nicht. Die von H. G. Söderbaum (Medd. 71. fr. Centr. Stockholm, p. 29, 1913) veröffentlichten Versuche mit Granitmehl zeigen dagegen, dass das in demselben erhaltene Kali wie der Kalk in einer für die Pflanzen vollständig zugänglichen Form vorhanden ist, so dass der Autor eine besondere Zufuhr dieser beiden Stoffe für überflüssig bei im Granitmehl gezogenen Pflanzen hält. Auch er ist der Ansicht, dass nicht die Feldspate, sondern die Glimmer die Quelle des Kalis sind. G. André (C. r., Bd. 157, p. 856) lässt auf wässrige Suspensionen sehr fein gepulverten Feldspates $NaCl$, $CaCO_3$, Mono- und Tricalciumphosphat, $NaNO_3$, $(NH_4)_2SO_4$ und $CaSO_4$ einwirken und bestimmt das in Lösung gegangene Kali. Er findet, dass obige Stoffe stets mehr K_2O aus dem Feldspat herauslösen als reines Wasser, doch das grösste Lösungsvermögen zeigte das Ammonsulfat, das geringste das Tricalciumphosphat.

Über Phosphorsäuredüngemittel und Versuche mit diesen liegen u. a. folgende Untersuchungen vor. B. Schulze (L. V. St., Bd. 83, p. 101) teilt z. B. umfangreiches Versuchsmaterial über die Wirkung des un- und entleimten Knochenmehles im Vergleich zum Superphosphat und zur Thomaschlacke mit. Es geht daraus hervor, dass die zitronensäurelösliche P_2O_5 des Thomasmehles im ersten Jahre etwas schwächer als die wasserlösliche P_2O_5 des Superphosphats wirkt, die Nachwirkung in den folgenden drei Jahren jedoch das Verhältnis verbessert. Die Knochenmehle zeigten im ersten Jahre eine P_2O_5 -Wirkung, die etwa halb so gross war wie die des Superphosphates.

Durch eine relativ stärkere Nachwirkung werden im Verlaufe der drei nächsten Jahre aber ungefähr 60 % der Wirkung der wasserlöslichen P_2O_5 erreicht. Das entleimte Knochenmehl hat eine etwas bessere P_2O_5 -Leistung zustande gebracht als das unentleimte. In keinem Fall erreichte das Knochenmehl auch nur annähernd die Wirkung der wasser- und zitronensäurelöslichen P_2O_5 . Je feiner das gedämpfte unentleimte Knochenmehl gemahlen ist, um so besser kommt seine Wirkung zur Geltung. Die Versuche H. v. Feilitzens (Swensk. Mooskfor. Tidskr., p. 111, 1913) mit Tunisphosphat auf Moorboden zeigen, dass die gesamte P_2O_5 -Wirkung dieses Phosphates in zwei aufeinander folgenden Jahren auf neugebautem sauren Moorboden bei Kultur von Sanderbsen im besten Falle nur halb so gross war wie die Wirkung gleicher Menge zitronensäurelöslicher P_2O_5 als Thomasphosphat. N. Nedokutschajew (Russ. Journ. f. Landw., p. 1, 1913) sucht die Frage nach der Ausnutzung der P_2O_5 in den Rohphosphaten bei Gegenwart von Kalksalpeter und Säuresulfat zu beantworten und findet, dass $(NH_4)_2SO_4$ bei Vegetations- wie Feldversuchen auf die Ernte günstig wirkt, indem es die P_2O_5 löslicher macht. Bei Gegenwart von Kalksalpeter wurden Mindererträge beobachtet, auch verringerte sich die P_2O_5 -Assimilation, weil der Kalk des Kalksalpeters die P_2O_5 wahrscheinlich in die wasserunlösliche Form überführt. R. N. Brackett (Journ. of Ind. and Engin. Ch., Bd. 5, p. 933) beobachtete in Mischdüngern von Superphosphat und Kalkstickstoff mit der Zeit ein fortschreitendes Zurückgehen der P_2O_5 , wodurch die ausnutzbare P_2O_5 ständig abnimmt. Die Gegenwart von Ammonsalzen und Kali hindert diesen Rückgang nicht. H. v. Feilitzen und J. Lugner (Chem.-Ztg., Bd. 37, p. 689) weisen darauf hin, dass der Gehalt an feinem Kalk in den Thomasmehlen z. Z. weit geringer denn früher ist.

Loews Lehre vom Kalkfaktor veranlasst auch im Berichtsjahre eine Reihe von Untersuchungen. O. Loew (Journ. of Ind. and Engin. Ch., Bd. 5, p. 959) selber bringt allerdings wiederum neues Material zur Stütze seiner Theorie bei. Jedoch mehren sich im übrigen die Stimmen, welche von der genannten Hypothese nichts wissen wollen (vgl. auch vor. Ber.). So ergaben dreijährige Versuche von E. Haselhoff (L. J., Bd. 45, p. 607) mit Gerste, Pferdebohnen, Gras bzw. Senf auf Böden verschiedenster Herkunft und Zusammensetzung, ganz einerlei, ob man die Ergebnisse der einzelnen Jahre für sich oder im ganzen betrachtet, dass für natürliche Böden Loews Kalk-Magnesia-Verhältnis keine allgemeine Gültigkeit besitzt. Die Untersuchungsergebnisse stimmen demnach mit den Schlussfolgerungen von D. Meyer und von O. Lemmermann überein. Auch findet durch F. Pisciotto (Staz. sper. agr. ital., Bd. 46, p. 643) umfangreiches Analysenmaterial guter Getreideböden Italiens und seiner Düngungsversuche die Loewsche Theorie keine Stütze. Ebenso vermögen F. Strohmeyer und O. Fallada (Ö. ung. ZS. f. Zuckerind. u. Landw., Bd. 42, p. 221) durch Magnesiadüngung keinen Einfluss auf Ertrag, Zuckergehalt und Zuckerertrag der Rüben festzustellen. Mit Rücksicht auf den relativ hohen MgO-Gehalt der Samen und der grossen physiologischen Bedeutung, die das Mg zu erfüllen hat, glauben sie jedoch, dass eine Magnesiadüngung zu Samenrüben nicht ohne Einfluss auf Ertrag und Qualität des Samens sei und wollen diese Frage daher weiter verfolgen. P. L. Gile und C. N. Ageton (Journ. of Ind. and Engin. Ch., Bd. 5, p. 564) wenden sich andererseits gegen die Ansicht von Loew bezüglich des Unschädlichwerdens eines grossen Überschusses an Kalk infolge des Niederschlags als oxalsaurer Kalk im pflanzlichen Organismus. Das Kalk-Magnesia-Verhältnis erweist sich nach ihren Forschungen aber als ein ziemlich konstantes.

Th. Pfeiffer und E. Blanck (Bresl. Mittlg., Bd. VII, p. 201) berichten nochmals anschliessend an ihre früheren Feststellungen über die Kalkfeindlichkeit der Lupine. Abermalige mehrjährige Versuche führen sie zu dem Schluss, dass dieselbe ein recht verwickelter Vorgang ist, bei dem mehrere Faktoren mit im Spiele sein dürften, so dass die Untersuchungen noch weiter fortgesetzt werden müssen. K. Faack (Mittlg. d. landw. Lehrk. f. Bdkult. Wien, Bd. II, p. 173) bespricht die Funktionen des Calciums in der Pflanze. Ausser einen integrierenden Bestandteil der Zellsubstanz zu bilden, dürfte dem Ca ein Einfluss auf die Bildung und Leitung der Kohlenhydrate zukommen. Dafür spricht das typische Absterben der Plumula kalkfrei gezogener Pflanzen und das Eintreten der sog. Stärkestockung. Bei den Stoffwechselprozessen scheint eine Substitution des Kalks durch Strontium in keiner Weise erfolgen zu können.

Bücherbesprechungen.

Bjerrum, N. — „*Die Theorie der alkalimetrischen und azidimetrischen Titrierungen.*“ Sonderausgabe aus der Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge, herausgegeben von W. Herz, Bd. XXI, 128 Seiten mit 11 Textabbildungen, 1914, Stuttgart, F. Enke. 4,50 M.

Als der Berichterstatter vor reichlich drei Jahren für die gleiche Vortragssammlung seine Monographie über die „Indikatorenfrage“ schrieb, glaubte er in der Einleitung noch die Frage aufwerfen zu sollen, ob die Materie bereits genügend reif für eine zusammenfassende Darstellung sei. Dass ihre Bejahung berechtigt war, hat die Entwicklung der Indikatorenlehre in der jüngsten Zeit erwiesen, und gerade das vorliegende Werk stellt einen Versuch dar, auf der Grundlage der modernen Indikatorentheorie eine systematische Anleitung zur quantitativen Verwertung der neueren Ergebnisse für die Zwecke der praktischen Massanalyse zu geben. Es ist in dieser Hinsicht nicht ohne Vorläufer. Zuerst hat A. A. Noyes die mathematische Formulierung der wichtigsten Grundlagen der quantitativen Indikatorenlehre durchgeführt (1910), allerdings in einer recht abstrakten Form, und zwei Jahre später zeigte der Berichterstatter, dass man auf graphischem Wege eine elementare und anschauliche Darstellung der einschlägigen Verhältnisse geben kann. Die Arbeit von Bjerrum ist zum Teil eine Fortführung der Noyesschen Überlegungen, auf die sie sich vielfach stützt. Doch hat sich der Verf. bemüht, in dem Teile, der die Fehlerlehre behandelt und hauptsächlich eigenes bringt, auch die graphische Methode anzuwenden.

Knapp die Hälfte der Monographie bildet eine Darstellung der grundlegenden Eigenschaften der Säuren und Basen, insbesondere ihr Verhalten bei der Titration betreffend, sowie der Eigentümlichkeiten der Indikatoren. Die Empfindlichkeit der Indikatoren, Wesen und Theorie des Umschlages werden eingehend erörtert, desgleichen der Einfluss fremder Stoffe. Auch die Bedeutung der Indikatorkonzentration bei einfarbigen und bei zweifarbigen Indikatoren findet eine ausführliche Würdigung. Der Berichterstatter erkennt hier mit Vergnügen eine geschickte, systematische Verarbeitung der quantitativen Ergebnisse der neueren Indikatorenforschung zu derjenigen theoretischen Grundlage, die zu einem Verständnis der bei

der praktischen Anwendung auftretenden Erscheinungen unumgänglich nötig ist. Er begrüsst diese um so mehr, als er darin eine durch allernächste Erfahrungen vermehrte Weiterentwicklung teils der in seiner eigenen Monographie gegebenen Zusammenfassung, teils späterer Anregungen erblickt.

Der wertvollste Teil, weil grösstenteils völlig Neues bringend, sind die Ausführungen über die Fehlerrechnung und ihre Verwertung zur Ermittlung der günstigsten Titrationsbedingungen. Hier sind die allgemeinen Grundlagen gegeben, und es wird über die in einzelnen Fällen von anderer Seite gewonnenen Ergebnisse wesentlich hinausgegangen.

Es unterliegt keinem Zweifel, dass das Bjerrumsche Buch für jeden, der Massanalyse treibt, von grösstem Interesse ist, und dass insbesondere alle, die an der wissenschaftlichen Bearbeitung dieses Gebietes beteiligt sind, es mit Vergnügen und mit grossem Nutzen lesen werden.

Eine andere Frage ist freilich, ob es uns dem erwünschten und erstrebten Ziele näher bringen wird, die Kenntnis der modernen Indikatorenlehre bei allen massanalytisch Arbeitenden verbreitet und fruchtbar angewandt zu sehen. Der Berichterstatter möchte sie verneinen. Er ist der Ansicht, dass die einschlägigen Verhältnisse in viel einfacherer und anschaulicherer Weise dargestellt werden müssen, wenn daraus der genannte Nutzen entspringen soll. Er schöpft diese Überzeugung aus der Erfahrung, die er mit seiner eigenen, sicherlich sehr viel elementarerer Form der graphischen Darstellung in der Praxis gemacht hat. Er meint allerdings weiterhin, dass es nützlich sein dürfte, zunächst eine noch viel breitere experimentelle Grundlage zu schaffen; denn die Lückenhaftigkeit der bisher vorhandenen ist gerade in didaktischer Hinsicht vielfach recht hinderlich.

Der zum Teil von Amerika übernommenen Nomenklatur steht er teilweise ablehnend gegenüber. Auch hier wäre im Interesse der Anschaulichkeit manche Änderung am Platze. Doch ist hier nicht der Ort, darauf näher einzugehen.

In aller Kürze sei noch erwähnt, dass das auf S. 49 erörterte Ergebnis, betreffend die günstigste Farbe, eigentlich dem bekannten Weber-Fechnerschen Grundgesetze widerspricht, was dem Verf. nicht aufgefallen zu sein scheint. Dass die Abweichungen vom theoretischen Verhalten übrigens nur gering sind, zeigt die Flachheit des beobachteten Maximums. Bei der genannten Erscheinung spielt wohl die wesentliche Rolle die mangelnde Farbsättigung in den verdünnten und die zunehmende Gesamtabsorption in den konzentrierteren Lösungen.

Auf der folgenden Seite wäre besser hervorgehoben worden, dass der Sinn der abgeleiteten Beziehung die Zunahme der relativen Farbstärkeänderung bei Annäherung an den Anfang des Umschlagsintervalls ist. Auch formal wäre das korrekter, da ja in der betreffenden Ableitung die Gesamtkonzentration des Indikators als Konstante behandelt wird.

Die Fortentwicklung und praktische Verwendung der Leitfähigkeitstitation hauptsächlich Dutoit zuzuschreiben (S. 67), ist unberechtigt.

Alles in allem darf man das vorliegende Werk zum mindesten als die Vorstufe einer kommenden Indikatorenlehre, die den Bedürfnissen der analytischen Chemie voll gerecht wird, ansehen dürfen. Der kundige Leser wird ihm jedenfalls zahlreiche nützliche Anregungen verdanken.

A. Thiel.

Bernthsen, A., Prof. Dr. — „*Kurzes Lehrbuch der organischen Chemie.*“ 12. Auflage, bearbeitet in Gemeinschaft mit Dr. A. Darapsky. 672 S. Braunschweig 1914, F. Vieweg & Sohn.

Unter den Lehrbüchern der organischen Chemie nimmt das zuerst im Jahre 1887 erschienene kurze Lehrbuch des ehemaligen Professors an der Universität Heidelberg, der jetzt seit vielen Jahren Direktor der Badischen Anilin- und Sodafabrik ist, eine besondere Stellung ein, indem es sich einer dauernden Schätzung vornehmlich unter den Chemiestudierenden erfreut, die wohl verdient ist und auch durch das Erscheinen anderer Lehrbücher anscheinend keine Minderung erfahren hat. Die Mitarbeit von Prof. Darapsky in Köln, der bereits an der elften Auflage beteiligt war, ist dem Lehrbuch auch diesmal wieder zuteil geworden. Wer wie der Referent seine ersten Kenntnisse der organischen Chemie ebenfalls aus dem vorliegenden Lehrbuch geschöpft hat, wird mit Freude erkennen, mit welchem Geschick aus der Fülle der so stark angewachsenen Literatur das Wesentlichste ausgewählt wurde, so dass auch der jetzige Student niemals in die Gefahr gerät, die Übersicht bei der Fülle des Stoffes zu verlieren. Zahlreiche Zitate aus den hervorragenden Arbeiten der letzten Jahre machen zudem auch das Lehrbuch zu einem trefflichen allgemein zu empfehlenden kurzen Handbuch, dessen Gebrauch ein ausführliches Register noch erleichtert. H. Grossmann.

Stähler, Arthur. — „*Handbuch der Arbeitsmethoden in der anorganischen Chemie.*“ Unter Mitwirkung zahlreicher Fachgenossen herausgegeben. II. Bd. Allgemeiner Teil, Physikochemische Bestimmungen. Zweite Hälfte. 865 Seiten und 347 Abbildungen im Text u. 1 Tafel. 1914, Leipzig Veit & Co. 30 M.

Die Ausgabe des zweiten Teils des dritten Bandes des Stählerschen grossen Handbuchs der Arbeitsmethoden in der anorganischen Chemie bringt das wichtige Kapitel der Physikochemischen Bestimmungen zum Abschluss. Die beiden Bände zusammen kann man jedenfalls als ein dem derzeitigen Stand der Wissenschaft entsprechendes Kompendium der physikochemischen Arbeitsmethoden bezeichnen, wie es in gleicher Ausführlichkeit bisher nicht vorhanden gewesen ist.

Hoffentlich findet das grossangelegte Werk trotz seines naturgemäss ziemlich hohen Preises auch das Interesse weiterer Kreise. Insbesondere für die Leser dieser Zeitschrift kommt ja der nunmehr abgeschlossene dritte Band des Handbuchs, der wie die übrigen Bände gesondert käuflich ist, vor allem in Frage. Die neu erschienene zweite Hälfte des dritten Bandes enthält die folgenden Beiträge: Elektrochemische Bestimmungen (Pfleiderer u. Eucken), Magnetische Messungen und Konstanten (Gehlhoff), Optisches Drehungsvermögen (Grossmann u. Landau), Lichtbrechungsvermögen (Löwe), Radioaktivität (Lucas), Bestimmung der Schallgeschwindigkeit in Gasen (Gehlhoff), Atomgewichtsbestimmung (Köthner u. Stähler), Bestimmungen aus der chemischen Kinetik und Statik (Birstein, Moser und Eucken), Graphische Darstellungen und chemisches Rechnen (R. Kremann).

Ausführliche Autoren- und Sachregister sowie eine Aufzählung der Bezugsquellen für die im dritten Band abgebildeten Apparate erleichtern die Benutzung des Werkes ausserordentlich. Da auch die weiteren vorgesehenen Bände bereits im Drucke befindlich sind, dürfte das Gesamtwerk noch im Jahre 1915 zum Abschluss kommen. Besonders lobend seien noch die hervorragende Ausstattung und die guten Abbildungen erwähnt. H. Grossmann.

„*Enzyklopädie der technischen Chemie.*“ Unter Mitwirkung von Fachgenossen herausgegeben von Prof. Dr. Fritz Ullmann, Bd. I, Abanón bis Äthylanilin, 814 Seiten mit 295 Abbildungen im Text, Berlin-Wien, 1914, Urban & Schwarzenberg 32 M.

Der erste Band des gross angelegten Werkes über die technische Chemie, welches F. Ullmann im Verlage der rührigen Firma Urban & Schwarzenberg herausgibt, zeigt in den einzelnen alphabetisch geordneten Artikeln bereits, dass hier eine höchst wertvolle Arbeit geleistet worden ist, da das erfolgreiche Bestreben, ein Abbild der gegenwärtigen Arbeitsweisen der Technik und ihrer Hilfsmittel zu geben, ganz unverkennbar als das Leitmotiv der Enzyklopädie hervortritt. Das Mitarbeiterverzeichnis weist zahlreiche allgemein geachtete Namen auf und einzelne Artikel des ersten Bandes stellen entschieden wertvolle in sich abgeschlossene technische Monographien dar. Das gilt besonders von den folgenden Beiträgen: Abdampfen (F. A. Bühler), Abwasser (J. H. Vogel), Acetylcellulosen (A. Eichengrün), Alizarin (Grandmougin), Alkaloide (Pictet), Aluminiumnitrid (O. Serpek), Aluminiumverbindungen (Baerwindt), Aluminothermie (Weil), Ammoniak (E. Herre), Ammoniumverbindungen (Bertelsmann), Anilin und Antrachinon (F. Ullmann), Anthrachinonfarbstoffe (R. E. Schmidt), Arzneimittel, synthetische (Lüders), Asphalt (Gräfe), Äthylalkohol (158 Seiten) Ellrodt.

Sehr wertvoll sind auch die den einzelnen Aufsätzen angefügten wirtschaftlichen und literarischen Nachweise. Der Herausgeber hat mit dem ersten Band gezeigt, dass ein modernes technologisches Werk in der benutzten Form unbedingt seine Existenzberechtigung hat und man kann nur wünschen, dass die späteren Bände in nicht zu grossem Abstand erscheinen werden. An Interessenten dürfte es ihnen aus den Kreisen der Chemiker sicher nicht fehlen.

H. Grossmann.

The Svedberg. — „*Die Materie, ein Forschungsproblem in Vergangenheit und Gegenwart.*“ Deutsche Übersetzung von H. Finkelstein, 162 Seiten und 15 Abbildungen. Leipzig, 1914. Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H. 6,50 M.

Das Problem der Materie und ihres Wesens hat die Denker und Experimentatoren von jeher beschäftigt, und man darf geradezu sagen, dass die Entwicklung der Philosophie und der Naturwissenschaften mit diesem Problem stets eng verknüpft gewesen ist. Die historische Behandlung der Frage, welche The Svedberg in seinem anregenden Buche gibt, das sich wie eine deutsche Originalarbeit liest, behandelt vor allem 3 Fragen: 1. Ist die Materie einheitlich oder gibt es verschiedene Materienarten? Ist letzteres der Fall: Sind diese Arten unveränderlich oder kann eine in die andere übergehen; kann eine Materie sich in eine andere verwandeln? 2. Wie wirken verschiedene Arten von Materie aufeinander? 3. Wie ist der innerste Bau der Materie? Auf diese Fragen hat die Antwort bei den alten Kulturvölkern, im Zeitalter der Alchemie, in der Periode der quantitativen Untersuchungen und endlich im Zeitalter der Radioaktivität und Elektronik durchaus verschieden gelautet und es erscheint überaus reizvoll, in der trefflichen Darstellung des Verf. die einzelnen Entwicklungsphasen kennen zu lernen. Ohne eigentlich viel Neues zu bieten, vermag der Verf. das Interesse des Lesers stets zu fesseln, so dass insbesondere die Chemiker und Physiker von der Lektüre sicherlich sehr befriedigt sein werden.

H. Grossmann.

Fortschritte der Chemie, Physik u. physikalischen Chemie

Bd. X.

1. Oktober 1914.

No. 4.

Die Fortschritte der Kolloidchemie im Jahre 1913.

Von

E. Kindscher.

Wie in früheren Jahren hat auch im verflossenen die Chemie der Kolloide durch zahlreiche Arbeiten eine grosse Bereicherung erfahren, so dass es im Rahmen dieses Jahresberichtes nur möglich war, diejenigen herauszugreifen, von denen man annehmen kann, dass sie ein allgemeineres Interesse besitzen.

Geschichte der Kolloide.

Einen interessanten Beitrag zur Geschichte der Kolloide stellen die Forschungen von A. Cornejo (Kolloid-ZS., Bd. 12, p. 1–6, 1913) über kolloidales Gold und insbesondere über die Geschichte des Goldrubinglases dar. Bekanntlich führt man die Entdeckung des Goldrubinglases auf Johann Kunckel (1630–1702) zurück, während A. Cornejo zeigen konnte, dass Kunckel in mehrfacher Beziehung Vorgänger gehabt hat. So berichtet Andreas Libau, einer der begabtesten Schüler Paracelsus, in seiner 1595 erschienen „Alchemia“ über Goldlösungen, mit denen es gelingt, Glas rot zu färben, und dass die Färbung der Rubine auf dem gleichen Prinzipie beruhe. Fernerhin finden sich in dem Werke „de Arte Vitraria“ von Antonio Neri (gestorben 1614) eine grössere Anzahl von Rezepten zur Bereitung aller Sorten gefärbter Gläser oder künstlicher Edelsteine. Auch Johann Rudulf Glauber (1604–1668) gibt sehr genaue Darstellungsmethoden des Goldrubinglases an und erwähnt auch, dass Gold aus Lösung durch Zinn als purpurartiger Niederschlag gefällt wird. Danach scheint es, dass nicht der Mediziner Andreas Cassius der Entdecker des nach ihm benannten Goldpurpurs ist, sondern Glauber. Neben anderen Chemikern der alten Zeit macht ausserdem Otto Tachenius (1668) über kolloides Gold und seine Verwendung eingehende Angaben.

Kolloidherstellung.

In einer umfangreichen Arbeit verbreitet sich C. Benedicks (Kolloidchem. Beih., Bd. 4, p. 229–260, 1913) über Kolloidsynthese und insbesondere über die elektrische Zerstäubung der Metalle nach der Methode von Svedberg. Aus den Untersuchungen geht hervor, dass an den Anlegeflächen der kurzdauernden Lichtbögen, die bei der Induktoriumentladung mit parallel geschalteter Kapazität erhalten werden, das Metall unter Bildung deutlicher Schmelzkrater schmilzt. Nach dem Aufhören des Lichtbogens verursachen die zuströmenden flüssigen Massen das Ausschleudern oder die Zerstäubung des Metalls. Diese Zerstäubung ist in hohem Masse von der totalen Schmelzwärme und der Leitfähigkeit der Metalle abhängig und hierdurch wird auch die von Svedberg gefundene Reihenfolge der Metalle bei der Zerstäubung

erklärlich. Eutektische Legierungen haben, vermutlich infolge der grösseren Viskosität ihrer Schmelzen, eine wesentlich höhere Zerstäubungshärte als die in ihnen enthaltenen reinen Metalle. Die Zerstäubung steht fernerhin zur Stromstärke, nicht aber zur Stromrichtung in Beziehung.

B. L. Vanzetti (Kolloid-ZS., Bd. 13, p. 6—9, 1913) beschäftigte sich gleichfalls mit der elektrolytischen Zerstäubung, und zwar besonders mit derjenigen der Kohlananode. Er zerlegte Bogenlampenkohle, die er vorher im Chlorstrom oberhalb 1000° geglüht hatte, innerhalb verdünnter Schwefelsäure unter einer maximalen Stromdichte von $4\text{ A} \cdot \text{dm}^2$. Das aus schwarzem Pulver bestehende Zersetzungsprodukt wurde gesammelt und mit alkalischer Lösung extrahiert. Aus dieser Lösung wurde durch Salzsäurezusatz eine schwarze Substanz ausgeflockt, die nach Entfernen des Elektrolyten durch Filtration oder besser Dialyse von selbst in reinem Wasser Suspensionen bildet. Nach Austrocknen treten schwarze glänzende Massen mit muschelartigem Bruche zum Vorschein. Auf Grund der Untersuchung des trockenen Produktes, seiner Bildungs- und Zersetzungsweise scheint nach Ansicht Vanzettis in dem Materiale amorphe, äusserst fein verteilte Kohle vorzuliegen, die von Adsorptionsprodukten (H_2O , CO_2 und CO) begleitet ist, welche bei der Entstehung mitgerissen und sehr fest gehalten werden.

Über die elektrochemische Erzeugung kolloidalen Kupfers berichtet R. Briggs (Journ. of phys. Ch., Bd. 17, p. 281—319, 1913). Dieses Produkt, das Schützenberger durch Elektrolyse einer essigsäuren Kupferlösung erhalten hatte, scheint nach seinem Verhalten und seiner Darstellung ein kolloidales Hydrogel des normalen Metalles zu sein. Die Bildung dieses kolloidalen Kupfers bei der Elektrolyse einer Kupferacetatlösung ist nur in Gegenwart einer gelatinösen, kolloidalen Substanz möglich, die vermutlich das durch Hydrolyse entstandene Kupferhydroxyd bildet. Durch Emulsionsversuche mit Benzol konnte gezeigt werden, dass in den Kupferacetatlösungen eine derartige gelatinöse, kolloidale Substanz vorhanden ist. Wunderschön gefärbte Kupferniederschläge lassen sich elektrolytisch erzielen, wenn man sorgfältig gereinigte Kupferelektroden in einer 1prozentigen Lösung von Kupferacetat elektrolysiert, die auf 325 cm^3 Lösung 1 g Gelatine enthält. Wird dieses hellbraune, gut gewaschene Gelatinekupfer in eine 5prozentige Kupfer-Acetatlösung gebracht, so wird die Farbe hellblau bis olivgrün. Dies scheint auf einer Absorption des durch Hydrolyse in der Lösung entstandenen Kupferhydroxyds. durch das elektrolytisch niedergeschlagene Kupfer zu beruhen. Unter besonderen Umständen kann das Kupfer rot, braun oder golden gefärbt werden. In gleicher Weise lassen sich Messing und Platin anfärben.

Eine neue Methode zur Herstellung kolloidaler Lösungen vieler Verbindungen gibt A. Pieroni (Gazz. chim. ital., Bd. 43, p. 197—200, 1913) an. Löst man z. B. AgNO_3 oder CuSO_4 in Pyridin und gibt eine Lösung von Pyrogallol in Pyridin hinzu, so bekommt man eine bei Silbernitrat gelbe, bei Kupfersulfat tiefbraune, klare Flüssigkeit, die sich mit Wasser verdünnen lässt und kolloidal ist. Gibt man zu einer Lösung von AgNO_3 oder Quecksilberacetat in Pyridin ein mit Schwefelwasserstoff gesättigtes Pyridin, so erhält man kolloidale Lösungen von Silber- und Quecksilbersulfid.

Kolloidale Metallchloride und -sulfate lassen sich nach L. Karczag (Biochem. ZS., Bd. 56, p. 117—121, 1913) herstellen, indem man die Metallsalze organischer Säuren, z. B. der Salicyl- oder Benzoesäure mit Thionyl-

chlorid oder Sulfurylchlorid übergiesst resp. die festen Salze in diese Flüssigkeiten einträgt. Die so erhaltenen kolloidalen Chloride wie Calcium- und Magnesiumchlorid sind teils glasartig durchscheinend, farbig irisierend oder ganz weiss. Einzelne sind konsistent wie echte kolloidale Gallerten, andere wie verflüssigte Gelatine, wieder andere wurden in flockiger oder bröcklicher Form erhalten.

W. B. Beutley und R. Ph. Rose (Journ. Am. Chem. Soc., Bd. 35, p. 1490—1499, 1913) beobachteten bei Analysen, die neben Aluminiumhydroxyd wenig Barium enthielten, daß beim Versetzen der essigsäuren Lösung mit Salzsäure ein gelatinöser Niederschlag erhalten wurde, der auch bei Verwendung reinen Aluminiumhydroxyds entstand. Durch Zentrifugieren allein konnte dieser Niederschlag von der Flüssigkeit nicht getrennt werden. Es ist wahrscheinlich, dass unter der Einwirkung von Essigsäure ein Hydrosol gebildet wird, das beim Zusatz der Salzsäure koaguliert. Die Salzsäure kommt mit Erfolg nur von Salpetersäure, die Essigsäure nur durch ihre Homologen, wie Ameisen-, Propion- und Buttersäure ersetzt werden. Beim weiteren Studium ergab es sich, dass $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ oder $7\text{H}_2\text{O}$ aufschwellt und sich an den Gefässwänden festsetzt. Die erhaltene Lösung ist ausserordentlich viskos und liefert bei Salzsäurezusatz eine steife Gallerte, die sich nach längerem Stehen verflüssigt. Proben von Al_2O_3 mit $4\frac{1}{2}$ — $6\text{H}_2\text{O}$ ergaben opaleszierende, viskose Lösungen, die beim Schütteln schäumen und beim Versetzen mit Salzsäure die bereits geschilderten Erscheinungen zeigten. Al_2O_3 -Proben mit $2\frac{3}{4}$ —4 Molekülen H_2O liefern weniger viskose und opaleszente Lösungen, die durch Salzsäurezusatz zwar koagulieren, aber keine Gallerte mehr bilden. Beträgt der Wassergehalt weniger als $2\frac{3}{4}$ Molekül, so tritt bei längerem Kochen Lösung ein, und zwar scheint die erhaltene Lösung reines Aluminiumazetat zu enthalten. Koagulation tritt bei Salzsäurezusatz nicht mehr auf. Aus allem diesem folgt, dass ein hoher Wassergehalt des Tonerdehydrats die Bildung kolloidaler Lösungen begünstigt. Die Herstellung einer derartigen kolloidalen Lösung erfolgt am besten so, dass man Aluminiumhydroxyd in Salzsäure löst und mit Ammoniak wieder ausfällt. Das vollständig ausgewaschene und reine Produkt wird dann in Sprozentiger Essigsäure kolloidal gelöst. Es konnte gezeigt werden, dass diese Lösung kolloidales basisches Acetat und nicht kolloidale Tonerde enthält. Die Koagulation derartiger Lösungen kann ausser durch Salzsäure auch durch längeres Stehen und durch K_2SO_4 -Zusatz erreicht werden.

Über eine neue Darstellungsform für kolloidalen Schwefel und Selen berichtet J. Meyer (Ber., Bd. 46, p. 3089—3091). Selendioxyd löst sich in konzentriertem Hydrazinhydrat auf und bildet eine Lösung von dunkelroter Farbe. Während nun aber diese konzentrierte Lösung auf Zusatz von Säuren sofort ausgefällt wird, ist die stark mit Wasser verdünnte recht stabil. Im ersteren Falle handelt es sich um echte Lösung, im letzteren dagegen liegt eine kolloidale Lösung vor. Ebenso wie Selen verhält sich auch Schwefel.

A. Gutbier (Kolloid-ZS., Bd. 13, p. 137—143, 1913) teilt Versuche zur Herstellung kolloidalen Bors mit. Gereinigtes, geschmolzenes und darauf gepulvertes Borsäureanhydrid wurde durch Magnesiumpulver, Kalium und Natrium reduziert und das erhaltene Reaktionsprodukt mit Salzsäure behandelt. Das hierbei entstehende Pulver wurde mit destilliertem Wasser bei gewöhnlicher Temperatur solange dekantiert, bis das hydrosolbildende Ion die günstige Konzentration besass, um das Bor teilweise zur kolloidalen

Lösung aufzunehmen. In dieser Weise wurden braune kolloidale Borlösungen erhalten, die einen petroleumartigen Schimmer besaßen. Man muss aber hierbei berücksichtigen, dass nach den Arbeiten von Clemens Winkler und H. Moissan (Ber., Bd. 23, p. 772, 1890; C. r., Bd. 114, p. 319 u. 392, 1892) das durch Reduktion von Borverbindungen mit Hilfe von Metallen entstehende und nicht weitgehend gereinigte Reaktionsprodukt keineswegs eine einheitliche Substanz darstellt, sondern ein Gemenge von Bor mit Boriden und mit anderen, teils von den Verunreinigungen der Ausgangsmaterialien herrührenden, teils während der Reaktion sich bildenden Stoffen ist.

Wie bereits schon lange bekannt, werden alle Verbindungen, die das komplexe Anion $(\text{PbCl}_6)''$ enthalten, beim Behandeln mit Wasser in zweierlei Weise, und zwar folgendermassen zersetzt. In wenig Wasser lösen sich diese komplexen Salze ziemlich schwierig mit gelber Farbe; diese Lösungen zersetzen sich in der Kälte langsam, in der Wärme schnell unter Bildung von unterchloriger Säure, Entwicklung von Chlor und Abscheidung von Bleichlorid. Beim Übergiessen mit viel Wasser erhält man dagegen klare, tiefbraune Lösungen, die langsam einen Niederschlag von Bleidioxid abscheiden. A. Gutbier und E. Sauer (Kolloid-ZS., Bd. 12, p. 171–177, 1913) gelang nun der Nachweis, dass in den braunen Flüssigkeiten kolloide Lösungen von Bleidioxid bzw. dessen Hydraten vorliegen.

A. Sieverts (Kolloid-ZS., Bd. 12, p. 263–268, 1913) stellte Versuche über die Einwirkung von Natriumhypophosphitlösungen auf Kaliumplatinchlorid an. Dabei stellte es sich heraus, dass bei Innehaltung des molaren Verhältnisses $\text{NaH}_2\text{PO}_2 : \text{K}_2\text{PtCl}_6$ von nahezu 1 : 1 noch bei Platinkonzentrationen von wenigen tausendstel Prozent tiefschwarze, in dünnen Schichten graubraune bis braune Flüssigkeiten entstehen, die in ihren Eigenschaften den durch Zerstäubung erhaltenen Platinsolen ganz ähnlich sind. Nach den optischen Untersuchungen handelt es sich bei den schwarzen Flüssigkeiten um Platinsole von sehr hohem Dispersitätsgrad.

C. Amberger (Kolloid-ZS., Bd. 13, p. 310–313, 1913) berichtet über Organosole von Metallen der Platingruppe. Wie er bereits früher gezeigt hatte, gelingt es, unter Zuhilfenahme von Wollfett Silber und Gold in kolloide Formen überzuführen. Verreibt man nun mit Lösungen von Salzen des zweiwertigen Platins oder Palladiums imprägniertes Wollfett mit Ätzalkali oder Alkalicarbonaten, so entstehen durch doppelte Umsetzung die Hydroxyde des Platins bzw. Palladiums. Erwärmt man diese Zwischenprodukte, so tritt langsam eine von Dunkelfärbung begleitete, geringfügige Reduktion ein. Die reduzierende Wirkung gewisser im Wollfett enthaltener Bestandteile erweist sich im Vergleiche mit den entsprechenden Umsetzungsprodukten des Silbers den Verbindungen der Platinmetalle gegenüber als zu schwach, so dass Hydrazinhydrat als Reduktionsmittel noch hinzugefügt werden muss, um die kolloiden Platinmetalle zu bekommen. Die so erhaltenen kolloiden Platinmetalle lassen sich aus ihren Lösungen in Petroläther oder Chloroform mit organischen Lösungsmitteln, die Wollfett wenig oder gar nicht lösen, fällen. Diese Niederschläge lösen sich, wenn die Fällung unter geeigneten Konzentrationsbedingungen vorgenommen wird, wieder in wollfettlösenden Flüssigkeiten als Organosole. Besonders geeignet als Fällungsmittel erwies sich Alkohol, durch den das Metall als festes Organosol vollständig gefällt wird, während ein Teil des Wollfetts in Lösung bleibt. Hierdurch lässt sich eine Anreicherung der Präparate an dem metallischen Organosol erzielen.

In einer weiteren Veröffentlichung teilt C. Amberger (Kolloid-ZS., Bd. 13, p. 313—317, 1913) ein Verfahren mit, nach dem es gelingt, die Organo-sole der Hydroxyde des zweiwertigen Platins und Palladiums herzustellen. Das Prinzip des Verfahrens ist das gleiche wie oben bereits beschrieben und gründet sich auf den zweckdienlichen Eigenschaften des Wollfetts.

Zum Schlusse sei noch auf einige Arbeiten aufmerksam gemacht. W. Biltz (Kolloid-ZS., Bd. 12, p. 296—298, 1913) veröffentlichte „Beispiele kardioid-ultramikroskopischer Lichtreaktionen“. W. Döhle und B. Rassow (Kolloid-ZS., Bd. 12, p. 71—74, 1913) stellten ein kolloidales Quecksilbersalz der Benzothiazolmethensulfidsulfosäure her. L. Lichtenstein (Färber-Ztg., Bd. 24, p. 21—23, 1913) macht Mitteilungen über die Darstellung von kolloidalem Pararot.

Eigenschaften.

Eine Methode zur Bestimmung der Grösse kolloider Teilchen wurde von A. Dumanski, E. Zabotinski und M. Ewsejew (Kolloid-ZS., Bd. 12, p. 6—11, 1913) angegeben. Unter Benutzung der Gleichungen von G. Mie (Kolloid-ZS., Bd. 2, p. 129, 1908), Cholodny (Kolloid-ZS., Bd. 2, p. 340, 1908) und Stokes, die unter der Annahme einer Kugelgestalt der kolloiden Teilchen die Bestimmung des Radius r der kolloiden Teilchen gestatten, untersuchten die Verf. einige durch elektrische Zerstäubung präparierte Silber-Hydrosole. Für die Bestimmung des Radius r nach der Gleichung von Mie diente ein Zeiss-Spaltultramikroskop und zur Ermittlung des echten Radius des Teilchens in Lösung r_h nach der Formel von G. Stokes wurde eine Zentrifuge von 2000 Umdrehungen pro Minute benutzt. Bei diesen Untersuchungen wurden für Silberkonzentrationen von $1.60, 2 \cdot 10^{-6}$ g, $2. \frac{265}{4} \cdot 10^{-6}$ g und $3. \frac{88 \cdot 2}{4} \cdot 10^{-6}$ g folgende Grössen für den Radius r nach Mie und den Wert r_h nach Stokes erhalten: 1. $r = 155 \cdot 10^{-7}$ cm; $r_h = 52 \cdot 10^{-7}$ cm; 2. $r = 117 \cdot 10^{-7}$ cm; $r_h = 71 \cdot 10^{-7}$ cm; 3. $r = 105 \cdot 10^{-7}$ cm; $r_h = 45 \cdot 10^{-7}$ cm. Fernerhin lässt sich durch Verknüpfung der theoretischen Formel von Einstein (Ann. d. Phys. (4), Bd. 19, p. 289, 1906) $\eta/\eta^0 = \frac{1}{1-\varphi}$ (die das Volumen φ der gelösten Teilchen mit der Zähigkeit der Lösung η und des Lösungsmittels η^0 in Beziehung bringt und für die $\frac{d}{c} = \varphi$, c = Konzentration, d = Dichte gilt) mit der Formel von Mie ableiten, dass

$$\text{I. } r = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cdot \frac{\varphi}{n}$$

ist und durch Verknüpfung der Einsteinschen Formel mit derjenigen von Stokes, dass

$$\text{II. } r_h = \sqrt{\frac{9}{2} \frac{\eta^0 u}{\eta} (\eta - \eta^0) g}$$

ist. Indem nun die Verf. die Anzahl der Teilchen eines nach Schulze bereiteten As_2S_3 -Sole ultramikroskopisch bestimmten und das Volumen φ des gelösten Teilchens pyknometrisch ermittelten, fanden sie nach Gleichung I für den Radius eines As_2S_3 -Teilchens $60 \cdot 10^{-7}$ cm. Um den Radius nach Formel II zu bestimmen, wurde für das gleiche As_2S_3 die Sedimentations-

geschwindigkeit in einem langen, senkrecht stehenden Rohre ermittelt. Die Teilchen senken sich unter der Wirkung der Schwerkraft und man beobachtet eine allmähliche Abwärtsbewegung der gefärbten Grenze des Soles. Die Beobachtung der Bewegung der Grenze gibt unmittelbar die Grösse der Geschwindigkeit für den Wert u in Formel II. Die Zähigkeitsbestimmungen wurden nach der Durchfliessmethode von Ostwald vorgenommen. So wurde für $r_h = 56 \cdot 10^{-7}$ cm gefunden. In weiteren bestimmten die Verff. noch die Grösse der Dichte der Teilchen mit dem gebundenen Lösungsmittel für verschiedene Konzentrationen des As_2S_3 -Sols.

Eine weitere Abhandlung über die Bestimmung der Grösse der kolloiden Teilchen stammt von V. Henri (Kolloid-ZS., Bd. 12, p. 246–250, 1913). Die Viskositätsbestimmung kolloider Lösungen ist von grosser Bedeutung, da man durch Bestimmung der physikalischen Konstanten eines gegebenen kolloiden Systems möglicherweise zur Erkenntnis seiner Struktur gelangen kann. Nach den bestehenden Theorien müsste die Viskosität unabhängig von der Grösse der Teilchen sein, wofür die Resultate der Versuche von M. Baucelin sprechen, während die Ergebnisse der Versuche von Sven Odén mit dieser Theorie nicht in Einklang zu bringen sind. Um nun einen Einblick in die obwaltenden Verhältnisse zu gewinnen, ist es klar, dass das erste Erfordernis in der Möglichkeit der Ermittlung der Teilchengrösse besteht. In theoretischen Betrachtungen hat nun V. Henri die verschiedenen anwendbaren Methoden für den in Frage stehenden Gegenstand hinsichtlich ihrer Empfindlichkeit durchgeprüft und kommt zu dem Schlusse, dass sich die Brauchbarkeit der verschiedenen Methoden je nach der Teilchengrösse richtet und dass es zur Erreichung eines gewissen Genauigkeitsgrades notwendig ist, mehrere Methoden nebeneinander zu benutzen.

Über die Bedeutung der Viskosität für das Studium des kolloiden Zustandes verbreitet sich W. Ostwald in einem bei dem Meeting der Faradaygesellschaft gehaltenem Vortrage (Kolloid-ZS., Bd. 12, p. 213–222, 1913) und W. Pauli (Kolloid-ZS., Bd. 12, p. 222–230, 1913) berichtete bei gleicher Gelegenheit über Viskosität und Elektrochemie der Eiweisslösungen. E. Hantschek (Kolloid-ZS., Bd. 12, p. 238–246, 1913) lieferte einen Beitrag zur allgemeinen Theorie der Viskosität zweiphasiger Systeme.

J. Frank (Kolloidchem. Beih., Bd. 4, p. 195–228, 1913) unterzog die physikalischen Eigenschaften kolloider Lösungen einer eingehenderen Betrachtung. Zunächst berichtet er über Volumveränderungen, die bei der Wasseraufnahme bzw. beim Lösen von Kolloiden auftreten. Mischt man z. B. Wasser mit Gelatine bzw. Stärke, so tritt Kontraktion ein, und zwar wächst die Kontraktion des Wassers zunehmend mit steigendem Gehalt an der anderen Komponente der Mischung. Bezogen auf Gelatine und Stärke ist die Kontraktion aber vom Prozentgehalt an Wasser unabhängig. Kontraktion findet auch statt, wenn man Kolophonium in Terpentinöl löst, und zwar ist sie bezogen auf Terpentinöl vom Prozentgehalt unabhängig, dagegen steigt sie zunehmend mit wachsendem Terpentinölgehalt, wenn man auf Kolophonium bezieht. Im weiteren berichtet dann J. Frank über Schmelzwärmen von Kolloiden. Er fand, dass beim Übergang aus der festen in die flüssige Phase bei Kolophonium, Kolophonium-Terpentinöl und Gelatine-Wassergemischen kein merklicher Wärmeverbrauch auftritt. Reines Paraffin und ungebleichtes Bienenwachs zeigten dagegen deutliche Schmelzpunkte bei 53 bzw. 64,5°. Diese Ermittlungen wurden durch Aufnahme von Er-

wärmungskurven vorgenommen. Der Ausdehnungskoeffizient der Gelatine-Wassergemische mit und ohne Glycerinzusatz steigt mit zunehmender Temperatur bis zu einem Maximum an, fällt dann und wächst nach Erreichen eines Minimums wieder an. Diese Minima und Maxima sind bei höheren Gelatinegehalten und bei Mischungen mit Glycerinzusatz ausgeprägter und entsprechen höheren Temperaturen als bei geringeren Gehalten. Der Ausdehnungskoeffizient des Kolophoniums steigt mit zunehmender Temperatur erst sehr schnell, dann langsamer und schliesslich wieder schnell an. Die Temperatur, bei der das schnelle Wachsen des Ausdehnungskoeffizienten in ein langsames übergeht, ist die gleiche, bei der die Bruchfestigkeit einen maximalen Wert erreicht. Bei Terpentinölzusätzen werden die beiden schnell ansteigenden Äste der Kurve immer flacher und der Ausdehnungskoeffizient nimmt mit wachsendem Terpentinölgehalt zu. Die innere Reibung kolloidaler Lösungen studierte Frank an wässrigen und alkoholischen Lösungen organischer Farbstoffe. Diejenigen Farbstoffe, die in wässriger wie alkoholischer Lösung kolloidal gelöst sind, beeinflussen den Reibungskoeffizienten in alkoholischer Lösung prozentual stärker als in wässrigen. Die experimentell gefundenen Werte für den Reibungskoeffizienten stimmen mit den nach der Formel von Einstein berechneten nicht überein und auch die nach der Formel von Hatschek berechneten Werte standen nur in einigen Fällen mit den experimentell gefundenen in Einklang.

Über Dichte und Lösungsvolumen einiger Proteine arbeiteten H. Chick und Ch. Martin (Kolloid-ZS., Bd. 12, p. 69—71, 1913). Sie verglichen die direkt an trockenen Mustern von Kasein, Eis- und Serumalbumin und Serumglobulin bestimmten Dichten und die aus den spezifischen Gewichten konzentrierter Lösungen berechneten Dichten miteinander. Es zeigte sich, dass beim Übergang dieser Proteine in kolloidale Lösungen Volumenkontraktion stattfindet.

Interessante Versuche über die optische Aktivität des Tannins wurden von E. Navassart (Kolloid-ZS., Bd. 12, p. 97—99, 1913) unternommen. Es zeigte sich, dass der Wert von $[\alpha]_D^{20}$ bei Tannin in Wasser sehr stark mit der Konzentration variiert, und zwar zwischen den Konzentrationen von 0,08 und 20% von 89,7° bis 49,8°. Die spezifische Drehung steigt stark mit der Verdünnung. Im Gegensatz hierzu ist die spezifische Drehung des Tannins in Alkohol, Aceton und Eisessig mit der Konzentration nur wenig variabel. Die Reihenfolge der $[\alpha]$ -Werte für Tannin in verschiedenen Lösungsmitteln ist dieselbe wie die seiner Molekulargewichte. Die optische Aktivität nimmt hier also mit abnehmendem Dispersitätsgrade zu, falls Tannin-Systeme mit verschiedenen Dispersionsmitteln verglichen werden.

G. St. Walpole (Kolloid-ZS., Bd. 13, p. 241—248, 1913) teilt Versuche über den Brechungsexponenten von Solen und Gelen der Gelatine und deren Beziehungen zur Temperatur usw. mit. B. Moore, F. R. S. und H. E. Roaf (Kolloid-ZS., Bd. 13, p. 133—137) berichten über den osmotischen Druck von Kolloiden und seine biologische Bedeutung.

Zustandsänderungen.

Sven Odén und E. Ohlson (ZS. f. phys. Ch., Bd. 82, p. 78—85, 1913) setzten ihre Studien zur Kenntnis des reversiblen Koagulationsprozesses fort, und zwar wurde bei Wiederholung der früher angestellten Versuche (Kolloid-ZS.

Bd. 9, p. 100) insbesondere darauf Rücksicht genommen, ob die Teilchenzahl solcher disperser Systeme die gleiche bleibt, die bei konstantem Volumen des Dispersionsmittels einer reversiblen Koagulation und nachheriger Auflösung unterworfen wurden oder ob sich bei wiederholt vorgenommener Koagulation Veränderungen im Dispersitätsgrade in der einen oder anderen Richtung bemerkbar machen. Für diese Versuche wurden die Hydrosole des Schwefels verwendet, die sich durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in schweflige Säure und nachfolgende fraktionierte Koagulation mit Chlornatrium möglichst gleichkörnig gestalten lassen. Ferner gelangten Hydrosole des Silbers zur Anwendung, die nach der Ferrocitratmethode und darauffolgende Koagulation mittelst Ammoniumnitrats dargestellt waren. Diese Sole erhielten den Vorzug, da sie sich vollständig koagulieren lassen und eine gute Abtrennung vom Koagulator gestatten und da sie aus sichtbaren Submikronenzusammengesetzt sind. Es ergab sich, dass bei reversibler Koagulation die Teilchenzahl keine innerhalb der Versuchsfehler bemerkbaren Veränderungen zeigt. Es ist daraus zu schliessen, dass bei der reversiblen Koagulation die einzelnen Teilchen auch im Koagulum als individuelle Gebilde vorhanden sind und somit bei der Koagulation keine Verschmelzung erleiden. Weitere Versuche führten zu dem Ergebnis, dass ein geringerer Elektrolytgehalt des Dispersionsmittels keinen vermindern den Einfluss auf die Teilchenzahl ausübt, solange der Elektrolytgehalt nicht solche Werte annimmt, dass er auch im Sol eine partielle Koagulation hervorrufen würde. Aus allem diesem würde sich also ergeben, dass die Teilchen bei der Koagulation ihre individuellen Umgrenzungen beibehalten und nur aneinander haften bleiben.

Gelegentlich des Meetings der Faraday-Gesellschaft berichtete H. Freundlich über eine in Gemeinschaft mit N. Ishizaka ausgeführte Arbeit über die Koagulationsgeschwindigkeit von $\text{Al}(\text{OH})_3$ -Solen, gemessen an der Änderung ihrer Zähigkeit (Kolloid-ZS., Bd. 12, p. 230–238, 1913). Die Ergebnisse der vorgenommenen Versuche bestätigen die von H. Paine an einem Kupfersol gewonnenen Ergebnisse, dass die Fällungsgrad-Zeit-Kurven einen Wendepunkt haben. Unmittelbar nach dem Zusatz des Elektrolyten tritt also keine bzw. eine sehr kleine Veränderung des Sols ein. Da die bei verschiedenen Elektrolytkonzentrationen erhaltenen Kurven einander ähnlich sind, so liegt der Wendepunkt bei dem gleichen Werte der Zähigkeitszunahme und man kann ferner eine Kurve aus der anderen ableiten, indem man die für die verschiedenen Fällungsgrade geltenden Zeiten der einen mit einem bestimmten Faktor — dem Faktor der Koagulationsgeschwindigkeit — multipliziert und dadurch die für die entsprechenden Fällungsgrade der anderen gültigen Zahlen erhält. Der Faktor der Koagulationsgeschwindigkeit ν ist mit der Elektrolytkonzentration in der Lösung c durch eine Gleichung $\nu = Lc^p$ verknüpft, wo L und p Konstanten sind, von denen p Werte zwischen 3 und 6 annimmt. Die Gestalt der Kurven und der grosse Wert des Koeffizienten p erklären viele Eigenschaften der Kolloidfällung, wie die Unempfindlichkeit gegen Elektrolyte unterhalb einer gewissen Konzentration, den Schwellenwert, ferner das oft beobachtete plötzliche Ausflocken eines Sols usw. Es wurde weiter gezeigt, dass die Fällungs-Zeit-Kurven bei der Flockung durch K-Salicylat sich gut durch eine Differenzialgleichung

$$\frac{dx}{dz} = 2 \, k z \, (1 + b x) \, (1 - x)^2$$

wiedergeben lassen, die integriert zu einer Gleichung

$$k = \frac{1}{z^2(1+b)} \left\{ \frac{b}{1+b} I_n \frac{1+bx}{1-x} + \frac{x}{1-x} \right\}$$

führt, in der x die gefällte Menge, z die Zeit, b und k Konstanten sind, und zwar b unabhängig von der Elektrolytkonzentration, eine Funktion des für den Wendepunkt gültigen x -Wertes, k ist eine Funktion der Elektrolytkonzentration. Die Koagulationsgeschwindigkeitskonstante k ist ferner mit der Elektrolytkonzentration c durch eine Gleichung $k = \lambda c^p$ verknüpft. Die maximale Zähigkeit eines durch Elektrolytzusatz völlig gefällten $\text{Al}(\text{OH})_3$ -Sols nimmt proportional dem Gehalt desselben an Kolloidteilchen zu. Die maximale Zähigkeit hängt in gewissem Grade von der Natur des fällenden Elektrolyten ab, und zwar macht sich die lyotrope Reihe insofern bemerkbar, als die Zähigkeit bei Anionen wie NO_3 , CNS kleiner ist als bei Sulfat, Sukzinat usw. Auch durch mechanische Einwirkungen, Schütteln u. dgl. ändert sich die maximale Zähigkeit bei konzentrierteren Solen deutlich.

W. Ramsden und N. G. Chavasse (Kolloid-ZS., Bd. 12, p. 250–252, 1913) machen Mitteilungen über Proteinsole stetig variierenden Dispersitätsgrades. Bei Ausführung von Viskositätsmessungen an mit Harnstoff denaturierten Eialbuminlösungen wurde beobachtet, dass sich die Sole, obgleich sie anscheinend identisch waren, sich durch verschiedene physikalische Eigenschaften bedeutend unterscheiden. So wurde festgestellt, dass je grösser die Konzentration an Protein während der Denaturierung war, um so bedeutender war 1. die Opaleszenz, 2. die Viskosität, 3. der Einfluss von Alkali oder Säure auf neutrale Sole hinsichtlich Erhöhung bzw. Erniedrigung der Viskosität und Herabsetzung bzw. Steigerung der Opaleszenz, 4. die Sedimentierungsgeschwindigkeit, sobald bei einem alkalischen Sol das Protein durch Verdünnung und schwache Ansäuerung oder durch Zusatz von CaCl_2 -Lösung gefällt wurde, 5. die zur Wiederauflösung des gefällten Proteins erforderliche Säure und 6. um so weniger CaCl_2 zur Herbeiführung der Fällung erforderlich war. Die erwähnten Kontraste bleiben auch bestehen, gleichviel wie lange die Sole, sobald sie annähernd neutral waren, aufbewahrt waren oder sogar wenn sie gekocht wurden. Man kann das Protein selbst fällen und dann finden, dass die durch Wiederauflösung erhaltenen Sole die ursprünglichen Kontraste aufweisen. Nach allem diesem scheint es, dass die Sole mit der grössten anfänglichen Konzentration auch die grösseren Aggregate besitzen und dieselben auch hartnäckig beibehalten. Die Einflüsse von Säure und Alkali auf die Viskosität, die vollständig reversibel sind, deuten an, dass die disperse Phase aus kleinen Hydrogelteilchen koagulierten Proteins bestehen, die, ohne ihre Individualität zu verlieren, schrumpfen, sobald Säure in geringen Mengen zu einem alkalischen Sol zugesetzt wird und welche wiederum quellen, wenn die ursprüngliche Alkalinität wiederhergestellt wird. Der Umstand, dass die Sole um so viskoser sind, je gröber sie sind, erweist, dass die Grösse der „Aggregate“, d. h. der „Dispersitätsgrad“ einen wichtigen Faktor der Viskosität hydrophiler Kolloidsole bildet.

Eine theoretische Studie über ein Grundgesetz der Dispersoidologie lieferte P. P. von Weimarn (Kolloid-ZS., Bd. 12, p. 124–127, 1913). Über die Entmischung von Kolloidlösungen berichten R. Zsigmondy (Kolloid-ZS., Bd. 13, p. 105–112, 1913) und Wo. Ostwald (Kolloid-ZS., Bd. 13, p. 170 bis 172, 1913). A. Galecki und M. S. Kastorskij (Kolloid-ZS., Bd. 13,

p. 143—146, 1913) teilen Versuche über die gegenseitige Fällung kolloid-gelöster Stoffe mit.

Adsorption.

R. Marc (ZS. f. phys. Ch., Bd. 81, p. 641—694, 1913) setzte seine Studien über Adsorption und gesättigte Oberflächen fort. Insbesondere wurde die Adsorption verschiedener, meist organischer Stoffe an BaSO_4 , BaCO_3 , SrCO_3 , CaCO_3 , PbCO_3 und PbSO_4 mittelst des Interferometers von Loewe untersucht. Es zeigte sich, dass sich im allgemeinen Kolloide leicht an kristallinen Stoffen, kristalloide Stoffe nur ausserordentlich wenig adsorbieren lassen. Stoffe der letzteren Art werden jedoch adsorbiert, wenn sie mit dem Adsorbens eine mehr oder weniger ausgesprochene feste Lösung zu bilden vermögen. So adsorbiert z. B. BaCO_3 KNO_3 , dagegen nicht NaNO_3 ; umgekehrt adsorbiert rhomboedrisches CaCO_3 kein KNO_3 , dagegen NaNO_3 erheblich. Bezüglich der Adsorptionsisothermen lassen sich drei Typen unterscheiden. Die erste weist eine stärkere Krümmung der Isotherme auf als der Exponentialformel entspricht und erreicht den Sättigungswert scheinbar ganz kontinuierlich, während der Exponent von Anfang an stets bis 0 abnimmt. Auf diese Kurven lässt sich die Schmidtsche Formel mit genügender Genauigkeit anwenden. Typus 2 stimmt mit der Exponentialformel vorzüglich überein; der Exponent bleibt bis zu hohen Konzentrationen konstant, um dann ziemlich unvermittelt zum Nullpunkt überzugehen. Der 3. Typus, der vermutlich nur eine Unterart des zweiten darstellt, zeigt bei niederen Konzentrationen eine erhebliche Adsorbierbarkeit, die in einer steil ansteigenden Isotherme zum Ausdruck kommt, um dann bereits bei ausserordentlich niedrigen Konzentrationen in der Lösung in den Sättigungszustand überzugehen. Im wesentlichen ist die Natur des adsorbierten Stoffes für die Form der Isotherme bestimmend. Die von Arrhenius aufgestellte Formel für die Adsorptionsisothermen gilt mit guter Annäherung für Typus 1. Bei Typus 2 gilt sie nur in einiger Entfernung vom Sättigungspunkt, während sie bei Typus 3 kaum mehr Gültigkeit hat. Daraus ist zu schliessen, dass sich auf die Form der Isotherme verschiedene Einflüsse geltend machen und dass die Beziehung von Arrhenius einen idealen Grenzfall darstellt, der nur eintritt, wenn in der adsorbierten Schicht die Moleküle des adsorbierten Stoffes keine engere Molekülverbindung eingehen, und wenn die theoretisch notwendige Änderung des adsorbierenden Mediums mit der Adsorption auf die Grenzflächenspannung nicht erheblich ist.

A. M. Williams (Meddelanden från K. Vetenskaps akademiens Nobelinstitut, Bd. 2, Nr. 27, 1913) arbeitete über Adsorption aus Lösungen. Bei der Bestimmung der Adsorption eines Stoffes aus einer Lösung durch ein adsorbierendes Agens setzt man im allgemeinen fälschlicherweise voraus, dass das Volumen der Lösung, abgesehen vom Einflusse des adsorbierenden Stoffes, konstant bleibt. Wie aber schon das Auftreten eines Adsorptionsmaximums zeigt, das auch bei Lösungen höherer Konzentration nicht überschritten wird, liegen die Verhältnisse anders, da auch das Lösungsmittel selbst adsorbiert wird. Andererseits kennt man auch eine negative Adsorption, bei der die Konzentration des gelösten Stoffes nach der Berührung mit dem adsorbierenden Agens gewachsen ist. Diese Tatsachen finden durch die Formel von Freundlich $a = k \cdot c^a$ keine Erklärung. A. M. Williams nahm Adsorptionsversuche zwischen Essigsäurelösungen und Tier- und Zuckerkohle

sowie Kieselsäureanhydrid in verschiedenen Verhältnissen vor. Für Tierkohle wurde die pro Gramm der Kohle bei Zimmertemperatur adsorbierte Wassermenge zu $w\infty = 0,396$ g gefunden. Wenn nun u die pro Gramm Adsorbens aufgenommene Menge der Lösung und u_0 die entsprechende Menge Essigsäure ist, so ist $u = u_0 + w \frac{c}{1 - c_0}$, wo c die Anzahl der Gramme Essigsäure

pro Gramm Lösung nach der Adsorption, c_0 vor derselben ist. Diese Gleichung stellt sowohl die positive ($C > C_0$)- und auch die negative ($C_0 < C$) Adsorption dar und erklärt auch das Auftreten eines Adsorptionsmaximums. Bei genügend grosser Verdünnung gehorchen die ausgeführten Versuche der Beziehung

$\frac{u}{c} = \text{konst.}$ und $u \propto = A \cdot w \propto \cdot \sqrt{c}$, wo A eine Konstante ist. Hieraus

ergibt sich die Formel $u_0: \left(\frac{c}{1-c}\right)^{1/2} = \left[A - \left(\frac{c}{1-c}\right)^{1/2}\right] w$ und für $u_0 = 0$ $A = \left(\frac{c}{1-c}\right)^{1/2}$.

Schliesslich wird noch eine Beziehung zwischen u und w ab-

geleitet, der zufolge $\frac{u}{u\infty} + \frac{w}{w\infty} = 1$ sein muss. Williams vermutet end-

lich, dass bei grossen Verdünnungen der Exponent in der Adsorptionsformel $a = k \cdot c^n$ eine ganze Zahl oder ein einfacher Bruch ist.

T. Oryng (Kolloid-ZS., Bd. 13, p. 14–16, 1913) beschreibt Untersuchungen, die das Auftreten von negativer Adsorption sicherstellen. In diesen Versuchen diente eine wässrige Lösung von Kaliumbichromat, der wechselnde Mengen Natronlauge zugefügt waren. Als Adsorbens wurde Blutkohle von E. Merck benutzt.

A. Rakowski (Journ. d. russ. phys.-chem. Ges., Bd. 45, p. 7–14, 1913) berichtet über die Adsorption durch Stärke in gemischten Lösungen. Er untersuchte die Adsorption durch Stärke auf Mischungen der Alkalien mit Salzen sowie binäre Mischungen der Alkalien. Die Adsorption von Natronlauge durch Kartoffelstärke wird durch Kalium- und Natriumsalze organischer und anorganischer Säuren erhöht. Ka_2CO_3 und Na_2CO_3 wirken in bedeutend geringerem Masse. Je grösser die Konzentration des Salzes, um so grösser ist die Adsorption, was an dem Beispiele $NaOH + nNaCl$ festgestellt wurde. Ganz ähnlich wie die Adsorption von $NaOH$ verhält sich diejenige von $Ba(OH)_2$ in Gegenwart von Bariumsalzen. Ganz anders verhält sich NH_4OH , bei dem die Anwesenheit von Ammonsalzen die an sich geringe Adsorption durch Kartoffelstärke nicht verändert. Viel komplizierter gestalten sich die Verhältnisse, wenn das Alkali und das anwesende Salz verschiedene Kationen besitzen. In den Systemen $NaOH + \frac{1}{2}BaCl$ und $Ba(OH)_2 + NaCl$ verläuft die Adsorption ebenso wie in Lösungen der reinen Alkalien. Die Anwesenheit von NH_4Cl erniedrigt die Adsorption sowohl von $Ba(OH)_2$ als auch die des $NaOH$. In den Systemen $Ba(OH)_2 + nNaOH$ werden beide Alkalien adsorbiert, jedoch $Ba(OH)_2$ stärker als $NaOH$ im Vergleich zu der Adsorption in den Lösungen der Komponenten. Die adsorbierte Menge von $NaOH$ und $Ba(OH)_2$ wird nicht verändert, wenn NH_4OH zugegen ist. Die Adsorption von NH_4OH wird bei Gegenwart von $NaOH$ und $Ba(OH)_2$ noch kleiner als in Lösungen von NH_4OH allein.

In einer weiteren Arbeit verbreitet sich A. Rakowski (Journ. d. russ. phys.-chem. Ges., Bd. 45, p. 13–21, 1913) über Adsorption und Hydrolyse.

Unter der Annahme, dass die Stärke mit Basen Amylate nach Art der Saccharate bildet und dass bei der Adsorption der Basen durch Stärke zugleich auch Wasser adsorbiert wird und somit in der festen Phase eine hydrolytische Zersetzung des Amylats stattfindet, berechnet der Verf. seine früheren Versuche bezüglich der Adsorption von Basen durch Stärke nach der Gleichung

$$\frac{x}{(N-x) \cdot (a-x)} = Kn, \text{ wo } x \text{ die gebildete Amylatmenge in Milliäquivalenten,}$$

$N-x$, diejenige der freien Stärke und $a-x$ der freien Base bedeutet. Der Index n bei K gibt die Anzahl der $C_6H_{10}O_5$ -Komplexe im Amylat an, welche mit einem Äquivalentmetall verbunden sind. Diese Rechnung gibt eine gute Konstanz der K -Werte für die Adsorption von $LiOH$, KOH und $NaOH$ durch Stärke. Die sich bildenden Amylate enthalten pro Atom Metall $3C_6H_{10}O_5$ und somit ist $n = 3$. Für $Ba(OH)_2$, $Sr(OH)_2$ und $Ca(OH)_2$ ist $n = 1$. Die angeführte Gleichung der Hydrolyse charakterisiert die gleiche Wirkung der Alkalien einerseits und der Hydroxyde des Ba, Sr und Ca andererseits viel besser als die übliche Adsorptionsgleichung.

Über die Adsorption in Lösungen und die dabei vorkommenden chemischen Vorgänge insbesondere über die Beispiele Blutkohleadsorption in wässrigen Lösungen von $K_2Cr_2O_7$ und K_2CrO_4 macht T. Oryng (Kolloid-ZS., Bd. 13, p. 9—14, 1913) Mitteilungen.

L. Steuerwald (Mededeel. Proefstation Java-Suikerind, p. 715—736, 1912) untersuchte das Adsorptionsvermögen von Rohrgummi und Rohrfaserstoff für Wasser. Ebenso stellt J. Hazewinkel in der gleichen Zeitschrift (p. 737—756, 1912) Erörterungen über Kolloid- und Adsorptionswasser und die Wasseraufnahme durch Ampas an.

Über die Adsorptionsfähigkeit von Kolloidtonen berichtete P. Rohland in einer Reihe von Veröffentlichungen (ZS. f. anorgan. Ch., Bd. 80, p. 174 bis 175, 1913; Farben-Ztg., Bd. 18, p. 1229, 1913; Kolloid-ZS., Bd. 13, p. 62 bis 63, 1913 und Bd. 12, p. 45, 1913). Nach diesen sind die Kolloidtone imstande, kolloidgelöste Stoffe, CO_3 -, HCO_3 -, B_4O_7 - und PO_4 -Ionen, starke Gerüche, ungesättigte Kohlenwasserstoffe, kompliziert zusammengesetzte Farbstoffe, künstlicher, pflanzlicher und tierischer Natur, zu adsorbieren, während einfach zusammengesetzte kristalloide Farbstoffe diffundieren. Bei der Adsorption solcher organischer Farbstoffe machen sich in der Regel nur in quantitativer Hinsicht konstitutive Einflüsse geltend. In der Reihe Anilinblau, Viktoriablau, Violett, Diamantgrün, Orange, Vesuvium und Metanilgelb sind für 0,003 g Farbstoff von 5 bis 30 g zunehmende Mengen Kolloidton erforderlich. Die Adsorptionsfähigkeit der Kolloidtone ist besonders gegenüber Farbstoffen, die sich von Azo- und Diazoverbindungen ableiten, geringer. Von Farbstoffen, die noch zu den anorganischen gezählt werden, wird das in Lösung in kolloider Form vorhandene Berlinerblau adsorbiert.

E. O. Sommersdorf (Collegium, p. 533—538, 1913) arbeitete über Färbung und Beschwerung von Haut und Seide und weist besonders auf die Bedeutung des adsorbierten Kolloidwassers bei diesen Vorgängen hin.

Nach N. Carli (ZS. f. phys. Ch., Bd. 85, p. 263—272, 1913) adsorbiert Tierkohle kolloides Eisenhydroxyd, und zwar nach den bisherigen Versuchen direkt proportional der Kohlenmenge und unabhängig vom Volumen der Lösung und der in der Lösung vorhandenen Kolloidmenge. Kaolin dagegen übt auf kolloidales Eisenhydroxyd keine Wirkung aus.

Diffusion.

Ed. Liesegang (Kolloid-ZS., Bd. 12, p. 74—77, 181—188, 269—273, 1913) macht in einer Reihe von Veröffentlichungen Mitteilungen über Diffusionserscheinungen. Vermischt man einen Silberchromatniederschlag nicht sehr sorgfältig mit einer Ammoniumchromat enthaltenden Gelatinelösung, breitet diese auf einer Glasplatte aus und lässt nach dem Erstarren von einem aufgesetzten Tropfen aus Silbernitrat eindiffundieren, so kann man ziemlich regelmässige konzentrische Liniensysteme von Silberchromat erhalten. Verteilt man dagegen das Silberchromat in der Gelatinelösung nach Art der von den Photochemikern bereiteten Chlorsilberemulsionen, so können sich keine gesonderten Linien bilden. Die Erscheinungen der ersten Art beruhen auf einer Keimwirkung. Sind die Keime voneinander entfernt gelagert, wie es im ersten Beispiele der Fall ist, so kommt es ganz auf die Konzentration der beiden niederschlagbildenden Reagenzien an, ob die Keime zwischen sich Schichtungsbruchstücke entstehen lassen oder nicht. Bei höherer Konzentration erfolgt die Neubildung so rasch, dass die Diffusionsgeschwindigkeit der übersättigten Lösung nicht genügt, um die Erreichung der von W. Ostwald benannten metastabilen Grenze zwischen den Keimen zu erreichen, und es entstehen Schichtungsbruchstücke. Bei Verwendung von Silberchromatemulsion liegen aber die Keime sehr dicht zusammen und die Neubildung des schwer löslichen Stoffes und somit die Zunahme der Übersättigung erfolgt sehr langsam. In diesem Falle darf sich eine lineare oder schalige Dispersität des Niederschlages nicht bilden. Lässt man in eine Kieselsäuregallerte Kupfernitrat und Natriumkarbonat auf dem Diffusionswege miteinander reagieren und ist dabei die Sodalösung so viel stärker, dass sie in den vom Kupfersalz eingenommenen Bezirk eindiffundiert, so treten unregelmässige Niederschlagsschichtungen auf. Ähnliche Schichtenbildungen wurden auch unter geeigneten Bedingungen in Flüssigkeiten beobachtet. In einer weiteren Veröffentlichung versucht sodann der Verf. auf Grund seiner Beobachtungen die Entstehung natürlicher Gebilde mit schaliger Dispersität, wie Harnsteine, Gallensteine, geschichtete Krystalle, „Jahresringe“ der Salzlagertätten, zu erklären.

Auch E. Küster (Kolloid-ZS., Bd. 13, p. 192—194, 1913) lieferte Beiträge zur Kenntnis der Liesegangschen Ringe und verwandter Phänomene.

Arbeiten verschiedenen Inhalts.

Im folgenden sei noch auf eine Reihe von Arbeiten verschiedenen Inhalts aufmerksam gemacht.

Von Lüppo-Cramer setzte seine Studien über Kolloidchemie und Photographie fort (Kolloid-ZS., Bd. 12, p. 42, 309; Bd. 13, p. 35, 151, 1913).

Auch das Gebiet des Kautschuks wurde wieder von verschiedenen Forschern bearbeitet. So berichten:

C. Beadle und H. P. Stevens (Kolloid-ZS., Bd. 12, p. 46—48, 1913) über die unlöslichen Bestandteile des Ceara- und Rambong-Kautschuks und über Untersuchungen über Natur und Eigenschaften des Hevea-Latex (Kolloid-ZS., Bd. 13, p. 207—222, 1913).

A. von Rossem (Kolloid-ZS., Bd. 12, p. 78—83, 1913) über das Leimigwerden des Kautschuks.

D. Spence (Kolloid-ZS., Bd. 12, p. 84, 1913) setzte seine Studien über die Theorie der Vulkanisation fort und lieferte ferner „Beiträge zur Chemie des Kautschuks“ (Kolloid-ZS., Bd. 13, p. 265, 1913).

Über die Viskositätsbestimmungen an Kautschuklösungen äussern sich Ph. Schidrowitz und H. A. Goldsbrough (Kolloid-ZS., Bd. 13, p. 46, 1913) und J. G. Fol (Kolloid-ZS., Bd. 12, p. 131, 1913).

P. Della Valle (Kolloid-ZS., Bd. 12, p. 12—16, 1913) stellte Studien über die Morphologie des Zellkerns und die Physik der Kolloide an.

W. Ruhland (Kolloid-ZS., Bd. 12, p. 113—125, 1913) berichtet über kolloidchemische Protoplasmastudien und W. W. Lepeschkin (Kolloid-ZS., Bd. 13, p. 181—192, 1913) über die kolloidchemische Beschaffenheit der lebenden Substanz und über einige Kolloidzustände, die für dieselbe eigentümlich sind.

H. Michel (Kolloid-ZS., Bd. 12, p. 165—171, 1913) schrieb über die Anwendung der Kolloidchemie auf Mineralogie und Geologie und H. Brehm (Kolloid-ZS., Bd. 13, p. 19—35, 1913) über die Fortschritte und Aussichten der jüngeren Agrikulturchemie, speziell der Bodenchemie, seit Anwendung der neueren Ergebnisse der physikalischen Chemie, besonders der Kolloidchemie.

Praktische Kolloidchemie.

Ein Verfahren zur Bestimmung der Kolloide in Abwässern wurde von P. Rohland und V. Meysahn (Kolloid-ZS., Bd. 12, p. 45—46, 1913) ausgearbeitet. Zu diesem Zwecke werden 50—100 cm³ des Abwassers, das vorher von mechanisch suspendierten Teilchen befreit wurde, mit einer 1prozentigen Anilinblaulösung versetzt. Dann dampft man zur Sirupkonsistenz ein, nimmt mit heissem Wasser auf, bringt den gefärbten Rückstand auf ein gewogenes Filter, wäscht mit heissem Wasser aus, trocknet und wägt. Im Filtrat wird das in ihm noch enthaltene Anilinblau kolorimetrisch bestimmt. Ist a die Konzentration der angewendeten Anilinblaulösung, b der nicht adsorbierte Teil des Anilinblaus, $a-b$ der adsorbierte Teil und c das Gewicht des Unlöslichen, so ist $c-(a-b) = k$ oder gleich der Menge des Kolloids.

In einer Reihe von Abhandlungen berichtet P. Rohland über ein Kolloidreinigungsverfahren für Fabrik- und Abwässer, das auf der adsorbierenden Wirkung von Kolloidtonen gegenüber vielen Farbstoffen, Gerüchen und kolloiden Substanzen beruht. (Biochem. ZS., Bd. 49, p. 447—500, 1913; Chem.-Ztg., Bd. 37, p. 754, 1913; Färber-Ztg., Bd. 24, p. 234—236, 1913; vgl. dagegen H. Polz, Färber-Ztg., Bd. 24, p. 395, 1913 und P. Rohland, Färber-Ztg., Bd. 24, p. 461—462, 1913).

Leo Loeb, C. B. McClury und W. O. Sweck (Am. Journ. Pharm., Bd. 85, p. 190—193, 1913) machen Mitteilungen über die Behandlung von Krebs beim Menschen durch intravenöse Injektion von kolloidem Kupfer.

Die Patentschrift Nr. 251 848 vom 13. September 1911 (15. Oktober 1912) erläutert ein Verfahren zum raschen Trennen wässriger Fett- oder Ölemulsionen. Die bei der Reinigung der in der Fett- und Ölindustrie verarbeiteten Fette und Fettsäuren mittelst wässriger Flüssigkeiten auftretenden hartnäckigen Emulsionsbildungen, die häufig durch die anwesenden Eiweiss- und Zellhäute verursacht werden, lassen sich durch Formaldehyd und seine polymeren Modifikationen leicht beheben. Die Eiweiss- und Zell-

häute werden rasch koaguliert, ohne dass die Fettstoffe resp. das Glycerin schädlich beeinflusst werden.

Ein Verfahren zur Abscheidung von Wasser aus Rohöl, Rohölestillaten, Teeren, Gasteeren usw. beschreibt die Patentschrift Nr. 257 194 vom 13. Juli 1911 (25. Februar 1913). Der Emulsionszustand, in dem das Wasser, diesen Produkten beigemischt ist, lässt sich durch Aufhebung der Oberflächenspannung beheben. Dies geschieht durch mechanische Einwirkung scharfgekornter Materialien, wie Sand, Glas, Eisenspäne usw.

D. R. P. 263 888, Kl. 12 g schützt ein Verfahren, dass die adsorbierende Kraft kolloider Kieselsäure zum Reinigen und Entfärben von Flüssigkeiten, zur Fixierung von Heilmitteln (wie Tuberkulin) sowie diätetischen Nährmitteln, Kosmetika und Getränken benutzt.

Die Patentschrift Nr. 257 948 vom 30. Mai 1912 (25. März 1913) beschreibt ein Verfahren zur Leimung von Papier mit Hilfe von aus Seetang hergestellten, in Wasser löslichen Kolloiden.

Nach der Patentschrift Nr. 258 612 vom 2. April 1911 (8. April 1913) erhält man feste Lösungen von Halogenen in Gelatine, wenn man Halogen in freiem Zustande, gasförmig oder in Lösung, mit Gelatine in trockenem oder gequollenem Zustande bei Abwesenheit säurebindender Mittel in Berührung bringt. Das Halogen verteilt sich im Gel oder in der trockenen Gelatine, wird beträchtlich adsorbiert, bleibt auch z. B. beim Verdunsten des Lösungsmittels adsorbiert und wird nicht durch Substitution chemisch gebunden. Die so erhaltenen Produkte sind ausgezeichnete Antiseptika.

Fortschritte auf dem Gebiete der Agrikulturchemie. II.

(Von Juli 1913 bis Juni 1914.)

Von

Dr. E. Blanck.

Wie in den früheren Jahren so auch in diesem ist der Hauptanteil allen Arbeiten dem Stickstoff gewidmet. Von Düngungsversuchen sind hier namentlich nachstehende zu vermerken. Br. Tacke und Fr. Brüne (L. V. St., Bd. 83, p. 1) liefern vergleichende Düngungsversuche mit Kalkstickstoff, Stickstoffkalk, Chilisalpeter und schwefelsaurem Ammoniak auf Sand und Hochmoorboden. Für erstere Bodenart erweisen sich beide Stickstoffkalkdünger ziemlich gleichwertig, für Hochmoorboden bleibt dieses jedoch zweifelhaft. J. E. stellt der unvermeidliche CaCl_2 -Gehalt des Stickstoffkalkes eine Zugabe dar, die für die Wirkung auf sauren Böden, namentlich Hochmoorböden, keinesfalls indifferent ist und diese unter Umständen sogar zu beeinträchtigen vermag. Um mit dem Kalkstickstoff (Westerregelmeyer wie Produkt der Cyanamidgesellschaft) sowohl auf Sand wie Hochmoor gute Ernten zu erzielen, stellen sie eine Reihe von zu befolgenden Regeln auf, die hier nicht näher besprochen werden können. Wenn der Kalkstickstoff zufolge ihrer Versuche für genannte Bodenarten auch ein wirksames Düngemittel darstellt, so wird doch zu erwägen sein, ob auch der Preis der neuen Düngstoffe ein passender ist, denn da Salpeter wie Ammonsulfat in ihrer Wirkung diesen weit überlegen sind, so muss der Preis des N im Kalkstickstoff entsprechend niedriger bewertet werden. Auch E. Haselhoff (L. V. St., Bd. 84, p. 1) veröffentlicht umfangreiche Versuche mit N-Düngemitteln. Es werden geprüft: Salpeter, Ammonsulfat, Kalksalpeter, Natriumnitrit, Stickstoffkalk, Kalkstickstoff, Burkheisersches Salz (Ammonsulfat-sulfit-Gemisch, gewonnen bei der Gasreinigung), Harnstoff, Guanidin und Galalith (ein aus dem Käsestoff der Milch erhaltenes N-Präparat). Salpeter und Ammoniak-N erweisen sich als nahezu gleichwertig, Kalksalpeter stand dem Salpeter etwas nach, NaNO_2 vermochte im allgemeinen den durch NaNO_3 erzielten Ertrag nicht zu bringen, auch konnte eine gewisse Beeinträchtigung der Saat durch dasselbe nicht gezeugt werden. Kalkstickstoff wie Stickstoffkalk haben im allgemeinen nicht so günstig wie Kalksalpeter zu wirken vermocht, teilweise sogar erheblich geringer. Harnstoff hat z. T. recht günstig abgeschnitten, während der durch Guanidin-N erzielte Erfolg nur sehr gering zu bewerten ist. Burkheisers Salz steht dem Ammonsulfat etwas nach und der Galalith hat besonders auf Leimboden eine gute Wirkung gezeigt, wo er dem Salpeter kaum nachsteht, auf Sandboden geht der Ertrag allerdings zurück, namentlich bei Anwendung des Düngers in grober Form. P. Bolin (Medd. 79. fr. Centralst. Stockholm, p. 1, 1913) vermäg zu zeigen, dass Carbidstickstoff im Vergleich zum Chilisalpeter durchschnittlich sehr gut verwertet wurde. Auch ergab das Gemisch beider einen weit höheren Körnerertrag und auch etwas höheren an Stroh als jedes der einzelnen N-Dünger, woraus der Verf. schliesst, dass dort, wo für den Carbid-N günstige Bedingungen vorhanden sind, wahrscheinlich ein Gemenge beider Dünger eine grössere N-Wirkung hervorruft, als jedes für sich, wo aber diese Bedingungen fehlen, die Wirkung des Carbid-N auch durch Beigabe von Salpeter nicht erhöht werden könne. A. Stutzer und S. Goy (Journ. f. L., Bd. 62, p. 149) finden in Übereinstimmung mit älteren Versuchen von

Wollny und Böhmer, dass kleine Mengen von Rhodan den Pflanzen nicht schädlich sind und halten es daher für nicht gerechtfertigt, jedes schwefelsaure Ammoniak, in dem geringe Spuren von Rhodan gefunden werden, vom Handel auszuschliessen, da dieses neuerdings wieder häufiger der Fall sein wird, infolge Abänderung des Verfahrens bei der Verkokung der Kohlen zum Zwecke der Schwefelsäuregewinnung aus dem in diesen vorhandenen Schwefelverbindungen. Nach ihrer Ansicht kann schwefelsaures Ammon mit einem Gehalt bis zu 1 % Rhodan unbedenklich für Düngezwecke Verwendung finden. L. Schül (L. J., Bd. 45, p. 641), der den Einfluss von K_2O und P_2O_5 auf die Qualität der Braugerste studiert, gelangt zu dem Schluss, dass Unterlassung der N-Düngung und überschüssige Düngung mit K_2O und P_2O_5 die sicherste Massnahme zur Erzielung einer Qualitätsbraugerste ist. Höchster Ertrag und beste Qualität sind unvereinbar, doch gibt es eine Grenze, bis zu welcher eine Ertragssteigerung durch N-Düngung ohne Qualitätsverschlechterung möglich ist. Dieses Ziel zu erreichen hängt von der K_2O - und P_2O_5 -Düngung ab. A. Koch (Journ. f. L., Bd. 61, p. 245) gibt eine Zusammenstellung der Ergebnisse seiner zehnjährigen Feldversuche über die Wirkung der Brache, des Stalldüngers und Klees. Überraschend wirkt die Feststellung, dass die starke Nährstoffzufuhr durch hohe Stallmistdüngung ebenso wenig wie die Luftstickstoffbindung durch den Klee auf die Getreiderträge gewirkt hat als der Einfluss ungedüngter Schwarzbrache, letztere sogar etwas besser abgeschnitten hat wie der Stalldünger, wofür der Verf. besonders die Verbesserung des physikalischen Bodenzustandes durch die Brache verantwortlich macht. Ferner kann nach dem Verf. als sichergestellt gelten, dass die Ergänzung des N-vorrates des Versuchsfeldbodens durch Bakterien sich in dem Masse vollzieht, wie es die Gegenwart geeigneten organischen Energiematerials gestattet. Die Stallmistunterbringung sofort im Herbst oder erst im Frühjahr, nachdem der Stalldünger über Winter ausgebreitet lag, erwies sich praktisch als gleichgültig, welches Ergebnis der Verf. damit zu erklären sucht, dass durch die Bedeckung des Bodens mit dem Dung eine so gute Gare erzeugt wird, dass die ungünstige Wirkung eingetretener N-Verluste verdeckt wird. Th. Pfeiffers Ansicht von einer langandauernden erheblichen Nachwirkung des Stallmiststickstoffs glaubt der Verf. nicht beipflichten zu können.

Neuerdings mehren sich die Stimmen, die dafür eintreten, dass die Aufnahme des Stickstoffs durch die Pflanze nicht nur ausschliesslich als Salpeter erfolgt. Nach den Untersuchungen von G. André (C. r., Bd. 156, p. 1914) an Gerste und Lein treten entweder 45 % des Gesamt-N in anderer Form als Salpeter in die Pflanze ein, oder es verschwindet eine gewisse Menge der Basen wieder. Die Menge des in den Pflanzen nicht durch Basen gebundenen N nimmt gegen Ende der Vegetation zu, und da ein erheblicher N-Überschuss schon vor der Wiederausscheidung der Basen verschwunden ist, so erhält die Hypothese von der Absorption des N in anderer als der Nitratform eine gewisse wahrscheinliche Stütze. Auch nach D. Chouhek (C. r., Bd. 156, p. 1696) besitzen die Pflanzenwurzeln das Vermögen, verschiedene Formen des N zu absorbieren und zu fixieren. Dies beruht auf Anwesenheit gewisser Substanzen, welche durch siedendes Wasser nicht entzogen werden können. Das Absorptionsvermögen ändert sich bei gleicher Konzentration der Lösung mit der Natur dieser Substanzen. Die Absorptionsfähigkeit wie die osmotischen Erscheinungen müssen eine wichtige Rolle bei der Absorption der Nährstoffe durch die Pflanze spielen, auch erweist sich die Gegenwart verschiedener Salze

dafür von Bedeutung (C. r., Bd. 156, p. 1788). O. Baudisch und E. Mayer (Hoppe Seyler. ZS. f. physiol. Ch., 1914) berichten über photochemische Studien zur Nitrat- und Nitritassimilation. Sie gelangen zu dem Ergebnis: Nitrite spalten ebenso wie Nitrate im Lichte O ab, und bei dieser Reaktion sind hauptsächlich die ultravioletten Strahlen wirksam. Durch Belichtung von alkoholischen bzw. aldehydischen Kaliumnitritlösungen entstehen intermediär die entsprechenden Hydroxamsäuren. Durch längere Belichtung erhält man nach dem Verschwinden dieser aminartige und höhere, wahrscheinlich ringförmige, N-haltige Verbindungen. Dadurch wird die Umwandlung des Nitrat- und Nitrit-N lediglich durch Sonnenenergie angedeutet, ein Prozess, der sich auch in der Pflanzenzelle abspielen kann, da der grünen Pflanze die dazu notwendigen Faktoren in ausgiebigem Masse zur Verfügung stehen. R. Fosse (C. r., Bd. 156, p. 1938) liefert dagegen den Nachweis des Harnstoffs in höheren Pflanzen, durch Extraktion der Pflanzensäfte mit Xanthydrol vermag er denselben zu eliminieren, während A. Stieger (Hoppe Seyler. ZS. f. physiol. Ch., Bd. 86, p. 245) über die Verbreitung des Asparagins, Glutamins, Arginins und Allantoins in den Pflanzen berichtet.

Die früher vertretene Auffassung, nach welcher die N-bindenden Bakterien nur im Notfalle den Luft-N assimilieren, weicht einer anderen. Azotobacter, wie wahrscheinlich auch Clostridium, entfalten ihr N-Bindungsvermögen in Gegenwart von gebundenen N-Quellen sowie Ammonsulfat, Ammonnitrat und Pepton. H. Pringsheim (C. f. B., Bd. 40, p. 21) wünscht infolgedessen Aufschluss darüber, wie sich die N-Bindung bei Anwesenheit von Nitrat gestaltet, wenn als Energiematerial Zellulose dient und findet, dass in der Tat auch dann eine solche erfolgt, sie aber hinter der in N-freier Nährlösung erzielten wesentlich zurückbleibt. Bei Anwendung von Zucker als Energiequelle wird dagegen das Maximum der N-Bindung bei einer niederen Konzentration erreicht. Bei einer mit *Penicillium glaucum* verunreinigten Kultur zeigte sich wesentlich mehr N gebunden als ohne Anwesenheit dieses Schimmelpilzes. Dieser Beobachtung legt der Verf. besonderen Wert bei, insofern dadurch gezeigt wird, dass unter normalen Verhältnissen beim Vorhandensein verschiedener Mikroorganismen andere als die N-bindenden Bakterien sich des gebundenen N einer Nährlösung bemächtigen können. P. Ehrenberg (Fühling, Bd. 62, p. 449) gelangt auf Grund kritischer Betrachtungen über die N-Sammlung bei dauerndem Roggenanbau in Hinsicht auf die diesbezüglichen Versuche Jul. Kühns in Halle zu dem Resultat, dass sich für dieselben jedenfalls die Annahme einer nennenswerten N-Sammlung durch freilebende Bodenbakterien schlechterdings mit den wahrscheinlich vorhandenen Tatsachen nicht vereinigen lässt. Diese Ausführungen werden von F. Löhnis bemängelt (Fühling, Bd. 62, p. 838), aber von P. Ehrenberg (Fühling, Bd. 63, p. 178) zurückgewiesen. J. Groenewege (Medd. g. Proefst. Java-Zuckerind., p. 241, 1913) stellt im Gegensatz zu de Kruijffs (Bull. Dep. Agric. Ind. Niederl., Bd. 30, 1909) Behauptung die Anwesenheit des N-sammelnden Azotobacters in tropischen Böden fest. F. Münter und W. P. Robson (C. f. B., Bd. 39 II, p. 419) arbeiten über den Einfluss der Bodenart und des Wassergehaltes auf die Stickstoffumsetzungen. Sie ermitteln, dass die Zersetzung des organischen N bei niedrigen Feuchtigkeitsgraden im Sandboden lebhafter als in besseren Böden eintritt, während sich bei höherem Wassergehalt der Unterschied ziemlich ausgleicht. Ammonsulfatumsetzung und Salpeterbildung gehen in Sand-, Lehm- und Tonböden um so schneller vor

sich, je höher der Wassergehalt war. Für den Sandboden war 6 % viel günstiger, als 8 % Wasser für den Tonboden. Der aus Hornmehl gebildete Ammoniak-N verschwand bei grösserer Feuchtigkeit in allen Böden schnell, dagegen hielt er sich in den trockenen Böden sehr lange und erreichte seinen Höhepunkt desto eher, je leichter der Boden war. Am günstigsten verlief die Salpeterbildung aus Hornmehl im Sandboden, nur bei mittlerem Wassergehalt wiesen die besseren Böden ähnliche Verhältnisse auf. Grössere Salpetermengen lieferte jedoch bei allen Böden die $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -Düngung mit Ausnahme des trockenen Sandbodens und der ersten Wochen bei grösserer Feuchtigkeit. Im allgemeinen stehen den Pflanzen bei der mineralischen N-Düngung grössere Nährstoffmengen zur Verfügung als bei einer organischen. Bemerkenswerte N-Entbindung trat nur bei höchstem Wassergehalt ein und eine starke Zuckerzugabe verringerte die löslichen N-Verbindungen derartig, dass ein N-Mangel für die Kulturpflanzen eintreten kann, indem N-Festlegung erfolgt. Weitere Untersuchungen F. Münters (C. f. B., Bd. 39 II, p. 561) hatten zur Aufgabe, die Beteiligung der Aktinomycceten an den N-Umsetzungsvorgängen zu ermitteln. Es liess sich dartun, dass dieselben an der Ammoniakbildung aus organischer Substanz beteiligt sind, namentlich bei Gegenwart von Kasein. Luftabschluss verhinderte ihre Entwicklung und damit die Zersetzung der organischen Substanz. An der Entstehung von Fäulnisgerüchen sind sie nicht beteiligt und in Ammonsulfatlösungen erzeugen sie nur wenig Salpeter und entbinden keinen N. Der umgesetzte Ammoniak-N wird fast sämtlich assimiliert. Wurde anstatt des wasserlöslichen N „Zeolithammoniak“ gegeben, so zeigten die Kulturen die stärkste Vegetation und grösste Ammoniakassimilation. Eine Reduktion des Salpeters zu Ammoniak konnte nirgends beobachtet werden und eine N-Bindung trat weder in neutraler, saurer oder alkalischer Lösung ein. Auch im Verein mit anderen niederen Organismen geschah keine N-Sammlung, im Gegenteil wurde die Tätigkeit des Azotobacters gehemmt. Th. Tchirikov und A. Schmuck (An. Inst. Agr. Moscou., p. 270, 1913) vermochten bezüglich des Einflusses der Feuchtigkeit auf die Denitrifikation festzustellen, dass diese im allgemeinen mit derselben wächst. CaCO_3 verminderte die schädliche Wirkung des Strohs beträchtlich, ferner entwickelten sich die Pflanzen am schlechtesten in Sandkulturen mit Zucker, dann folgte Stärke und zuletzt erst Stroh. Die Erscheinung unterdrückter Pflanzenentwicklung unter dem Einfluss organischer Substanzen halten auch sie für Wirkung der N-Festlegung. Auch L. G. Mc. Beth und N. R. Smith (C. f. B., Bd. 40, p. 24) studieren gleichfalls den Einfluss der Bewässerung und Ernteproduktion auf die Nitrifikation im Boden. W. P. Kelley (Univ. of Calif. Publ. Agr. Scienc., Vol. 1, No. 3, p. 39), der die Wirkungen von CaCO_3 und MgCO_3 auf die biologischen Umwandlungsvorgänge des N im Boden untersucht, gelangt zu dem Ergebnis, dass geringe Mengen MgCO_3 für die Nitrifikationsbakterien giftig sind, die Tätigkeit der denitrifizierenden Organismen aber noch nicht herabsetzen, grössere Mengen indessen diese auch verhindern.

O. Rahn (C. f. B., Bd. 38, p. 484) setzt seine Untersuchungen des Einflusses der Bodenbeschaffenheit auf die Bakterientätigkeit fort. Er stellt fest, dass dieselbe von der Korngrösse, dem Wassergehalt und der Nährstoffkonzentration des Bodens abhängt. Die Geschwindigkeit und der Endpunkt der Zersetzung wechselt mit diesen drei Faktoren. Um physiologisch vergleichbare Resultate zu erhalten, muss die Bodenlösung bei allen Versuchen die

gleiche Nährstoffkonzentration besitzen, was aber nicht den Verhältnissen im Ackerboden entspricht. Bei gleicher Nährstoffkonzentration zeigt die Zersetzung einiger Stoffe unter allen Bedingungen annähernd einen gleichen Endpunkt; nur die Geschwindigkeit, nicht aber der Endpunkt der Zersetzung wird durch Korngrösse und Wassergehalt beeinflusst. Dies ist z. B. bei der Peptonzersetzung durch *B. mycoides* der Fall. Bei anderen Bakterien und anderen Zersetzungen werden sowohl Geschwindigkeit wie Endpunkt der Zersetzung durch die physikalischen Eigenschaften des Bodens beeinflusst. Schwammartige organische Substanzen, z. B. unzersetzte Zellulose, wirken in trockenen Böden wasserentziehend und verringern daher die Bakterientätigkeit. In nassen Böden vergrössern sie die Durchlüftung und damit die Tätigkeit der Aërobier. Der Einfluss der Kolloide auf die mikrobiologischen Vorgänge des Bodens ist der Gegenstand einer Untersuchung von N. L. Söhngen (C. f. B., Bd. 38, p. 621). Die Absorptionserscheinungen findet er für dieselben von grosser Bedeutung. Anwesenheit von kolloidaler SiO_2 im Beijerinckschen Kulturmedium fördert die N-Bindung durch *Azotobacter* sehr. Dem *Azotobacter* fehlt es zur üppigen Entwicklung in genanntem Medium nur an N und O. Kolloides Fe_2O_3 , Al_2O_3 , SiO_2 und roher Humus, die den Bakterien die beiden Elemente übertragen, oder Quellungskolloiden, besonders wenn sie ausserhalb der Flüssigkeitsoberfläche sich befinden, wodurch ein direkter Kontakt zwischen Bakterien und N und O erhalten wird, haben ein üppiges Wachstum des *Azotobacters* zur Folge. Im Durchschnitt wird fünfmal mehr N gefunden als ohne Anwesenheit von Kolloide. In der Ackererde wird sich wohl der *Azotobacter*, so schliesst der Verf., recht gut auf den von N und O umgebenen Kolloiden entwickeln. Der Denitrifikationsprozess wird durch die genannten Kolloide befördert, Nitritation und Nitratation werden in Flüssigkeitskulturen durch Kolloide nur wenig beeinflusst. Von Ch. B. Lipman (Univ. Calif. Publ. Agr. Scienc., Vol. 1, p. 1—20, 1912) werden die Böden verschiedenster Gegenden aus verschiedenen Tiefen auf ihr bakterielles Verhalten hin geprüft. In guten Erden waren die ammonifizierenden Organismen noch in den untersten Schichten (12 Fuss tief) reichlich zugegen, in Alkali- und Wüstenböden dagegen nur noch gering. Nitrifikation konnte in ersteren noch bis zu 5—6, selten 8 Fuss Tiefe beobachtet werden, in schlechten Böden nur bis zu 1—4 Fuss. *Azotobacter*entwicklung konnte nur bis zu 4 Fuss Tiefe nachgewiesen werden, in Alkali- und Wüstenböden fehlte der *Azotobacter* ganz.

Densch hat früher (vgl. vor. Ber.) die Auffassung ausgesprochen, dass die sich lange im Boden haltende salpetrige Säure eine der wesentlichen Ursachen für die bei zu starken Kalkungen auf Hochmoor auftretenden Schädigungen sein könnte. Neue Versuche von ihm in Gemeinschaft mit Arnd (C. f. B., Bd. 40, p. 83) bestätigen die früheren Befunde bezüglich der Nitritbildung, nicht aber konnte bestätigt werden, dass es sich bei dieser Reduktion vorwiegend um einen chemischen Vorgang handelt, vielmehr ist derselbe als ein ausschliesslich bakterieller aufzufassen. Nach K. Vogel v. Falckenstein (Int. Mittlg. f. Bdk., Bd. III, p. 494) produzieren leichte kalkarme Waldböden unter günstigen Feuchtigkeitsbedingungen jährlich etwa die für die N-Festlegung in Holz, Blatt und Nadel notwendige N-Menge in Form von Salpeter. Bei Trockenheit, Vernässung, Trockentorfbildung oder Mangel an Humus bleibt die Salpeterbildung aus. Bei schwerem kalkreichen Waldboden setzt gewöhnlich nach gründlicher Bodenbearbeitung

sehr starke Nitratbildung ein. Die Untersuchungen P. Ehrenbergs und F. Bahrs (Journ. f. L., Bd. 61, p. 325) über die Verwendung der Waldstreu für die Landwirtschaft führen zu dem Ergebnis, dass auf kalkarmem Sandboden Waldhumus nur bei gleichzeitiger Kalkdüngung direkt angewandt werden darf, falls nicht erheblicher Schaden für die Pflanzen eintreten soll. Die N-Wirkung der verschiedenen Waldhumusarten, die sich im wesentlichen bei Sand- und Leimboden gleichartig erwies, ist nur recht gering, namentlich beim Fichtenrohhumus. Es scheint daher, dass der Wert des im Waldhumus vorhandenen N von den früheren Autoren sehr überschätzt worden ist. F. Löhnis und H. H. Green (C. f. B., Bd. 40, p. 52) behandeln die Entstehung und Zersetzung von Humus, sowie deren Einwirkung auf die N-Assimilation. Stalldünger, Gründünger, Stroh, Torf und Zucker werden mit Sand unter Luftzutritt wie -abschluss der Humifizierung überlassen. Stalldünger ging am schnellsten, dann Gründünger und noch langsamer das Stroh in Humus über. Zucker lieferte fast gar keinen Humus und der Torf erfuhr nur eine geringfügige Oxydation. Unter halbaëroben Verhältnissen schien die Humifikation am günstigsten zu verlaufen. Bei vollem Luftzutritt wurde ein beträchtlicher Teil des N des Stall- und Gründüngers nitrifiziert. Gleichzeitig entwich bei letzterem viel Ammoniak. Die erhaltenen humifizierten Substanzen wurden sodann mit NaOH und HCl behandelt und mit Erde vermisch der Nitrifikation überlassen. Es bildete sich am meisten Salpeter aus dem Gründüngerhumus und fast ebensoviel aus dem bei Luftzutritt erhaltenen Stalldüngerhumus. Der anaërob formierte Stalldung blieb deutlich zurück, während der Torfhumus-N nur schwach angegriffen wurde und der Strohhumus die Nitrifikation hemmte. N-Bindung durch Azotobacter in Mannitlösung wurde durch geringe Humusgaben, namentlich Stallmisthumus, wesentlich gefördert gefunden. Die Untersuchungen von A. Bischoff (Journ. f. L., Bd. 62, p. 1), der Wirkung einer Strohdüngung unter verschiedenen äusseren Verhältnissen gewidmet, vermochten die bekannte Tatsache der schädigenden Wirkung einer solchen sowohl auf Trockensubstanz- wie N-Ernte zu bestätigen. Die Frage jedoch, ob die beobachteten Erscheinungen auf Denitrifikation, N-Festlegung oder etwaige Giftwirkung, verursacht durch grössere Mengen organischer Substanz, zurückzuführen sind, konnte nicht definitiv beantwortet werden. Durch Elektivkultur aus Erde oder Pferdedung gewonnene thermophile Bakterien, Zellulosevergärer, bilden nach H. Pringsheim (C. f. B., Bd. 38, p. 513) aus Zellulose neben gasförmigen Produkten wie H und CO₂ als Fettsäuren fast ausschliesslich Essig-, Ameisen- und nur ganz geringe Mengen Milchsäure. Dieses Resultat ist insofern beachtenswert, als es die thermophile Zellulosezersetzung in Hinsicht auf die Zersetzungsprodukte scharf von den bei niederen Temperaturen vor sich gehenden Vorgängen der Zellulosezersetzung unterscheidet, bei diesen wird nämlich stets als Hauptprodukt unter den Fettsäuren Buttersäure gebildet.

A. Herke (Kisérl. Közlemények, Bd. XVI, p. 10, 1913) führte Impfversuche mit Knöllchenbakterien in Lupinen und Seradella aus. Nitragin-Kühn, Nitrobakterine und Azotogen waren alle von keiner besonderen Wirkung. Humus und N-reicher Boden wirkten auf die Impfung ungünstig, Kalkgehalt hatte keine, Kaliphosphatdüngung eine günstige Wirkung. Die Bodenstruktur erwies sich gleichfalls ohne Einfluss. Simon (D. L. Presse, No. 32, 1913) erweist dagegen die Wirksamkeit des Azotogens, das in vielen Fällen sogar der Naturimpfherde überlegen war; auch Makrinojj (Russ. Journ. f. Landw.,

Bd. XIV, p. 367) spricht sich für den Erfolg obiger Präparate aus. Von M. Klimmer und R. Krüger (C. f. B., Bd. 40, p. 256) wird gezeigt, dass die Knöllchenbakterien von 18 untersuchten verschiedenen Leguminosen verschiedenen scharf voneinander getrennten Arten angehören.

Von weiteren Arbeiten, die sich mit der N-Frage beschäftigen, seien noch kurz erwähnt: P. E. Brown (C. f. B., Bd. 39, p. 522), Bakteriologische Studien über Feldböden, J. E. Green (C. f. B., Bd. 39, p. 542), Einfluss verschiedener Faktoren auf die N-Umsetzung im Boden, E. B. Fred (C. f. B., Bd. 39, p. 455), Nitratbildung in virginischen Böden; sodann weist A. Kossowicz (ZS. f. Gärungsphysiol., Bd. II, p. 154) darauf hin, dass einzelne Schimmelpilzarten in Kalkstickstofflösungen zu gedeihen vermögen, während W. Brenner (C. f. B., Bd. 40, p. 555) in einer umfangreichen Arbeit über die N-Nahrung der Schimmelpilze berichtet.

Die Arbeiten über die Bedeutung des Mangans als Pflanzennährstoff und Düngemittel sind im Berichtsjahre wiederum recht rege vertreten. So berichten Th. Pfeiffer und E. Blanck (L. V. St., Bd. 83, p. 257) nochmals über diesen Gegenstand. Auch bei ihren neuen Versuchen haben die Mangansalze nur eine geringe Trockensubstanzernte zu erzeugen vermocht. Zur Erzielung von Höchstleistungen sind aber bedeutende Mn-Mengen erforderlich, so dass die wirtschaftliche Bedeutung der Mangansalze für Düngezwecke höchst zweifelhaft wird. Die von Stoklasa gemachte Beobachtung, wonach die schädliche Wirkung eines Mangansalzes durch Beigabe eines Aluminiumsalzes aufgehoben werden soll, konnten die Verf. nicht bestätigen. Im Gegenteil führte das verabreichte Aluminiumsalz zur Verminderung der Ertragssteigerung. A. Sannino und A. Tosatti (Atti R. Accad. dei Linc., Bd. 22 II, p. 237) vermögen zwar eine düngende Wirkung von $MnSO_4$ auf Rebstöcke (200 kg pro ha) zu konstatieren, was sie nicht allein auf den Einfluss des Mn, sondern auf den des Sulfates auf die Bodenbestandteile zurückführen, jedoch erweist sich anderseits die Qualität des Mostes wie Weines sehr verschlechtert. O. Munerati und Mitarbeiter (St. sper. agrar. ital., Bd. 46, p. 486) kommen zu dem beachtenswerten Ergebnis, dass die Frage nach der Zweckmässigkeit und Anwendung sog. Reizmittel noch der genaueren Erforschung bedarf. Die von J. Stoklasa empfohlene Mischung von $MnSO_4$ und $Al_2(SO_4)_3$ hatte bei ihren Versuchen gleichfalls keinen merkbaren Erfolg. Auch sie sind der Ansicht, dass es sich bei Kulturversuchen empfiehlt, mit grosser Parzellenzahl zu arbeiten, um vorschnellen Schlussfolgerungen vorzubeugen. Die Düngungsversuche von G. d'Ippolito (St. sper. agrar. ital., Bd. 46, p. 607) mit Ca-Mn-Polysulfid gestatten ebenfalls kein abschliessendes Urteil zu fällen. N. L. Söhngen (C. f. B., Bd. 40, p. 545), der die Umwandlungen von Mn-Verbindungen unter dem Einfluss mikrobiologischer Vorgänge verfolgt, findet allerdings, dass sehr fein zerkleinerte Manganminerale auf manganarmen sauren Böden mit Erfolg angewendet werden können. E. Houtermans (Anz. Akad. d. W. Wien, math.-naturw. Kl., Bd. 16, p. 246) kann die von Acqua aufgestellte Behauptung, dass sich in den Pflanzenwurzeln, die mit $Mn(NO_3)_2$ in Berührung gebracht werden, an gewissen Stellen Mn abscheide und dass diese Stellen der Sitz der Salpeterassimilation seien, nicht bestätigen. Das Aluminium findet E. Kratzmann (Sitzber. Akad. Wiss. Wien, math.-naturw. Kl., Bd. CXXII), p. 311, 1913) sehr verbreitet im Pflanzenreich, es reichert sich in manchen Pflanzen so stark an, dass man von Aluminiumpflanzen sprechen könnte. Untersuchungen J. Wollfs (C. r.,

Bd. 157, p. 1022) lassen erkennen, dass entgegen Mazé das Eisen nicht durch Ni und Cr ersetzt werden kann, die Versuchspflanzen wurden chlorotisch und starben schliesslich ab oder gingen direkt ein.

Noch mehr wie in den Vorjahren beschäftigt man sich mit der Wirkung des Schwefels auf das Pflanzenwachstum. A. Demolon (C. r., Bd. 156, p. 725) vermag wiederum günstige Ergebnisse mit dem S zu erzielen und namentlich die Beobachtung der Umwandlung des S in H_2SO_4 im Boden zu bestätigen. Es erscheint ihm, dass die Düngewirkung des S nunmehr fest begründet ist, bestehend in einer Wirkung auf die Mikroben und Löslichmachen infolge der Schwefelsäurebildung der Bodennährstoffe. Auch P. Kossowitsch (Russ. Journ. f. L., p. 181, 1913) glaubt, dass der im Boden befindliche S nicht den Bedarf der Pflanzen zu decken vermag und hält daher eine Düngung mit schwefelhaltigen Düngern für geboten. Ch. Brioux und M. Guerbet (C. r., Bd. 156, p. 1476), die den Einfluss von Saccharose, Stärke und Pepton auf die Oxydation des S im Boden untersuchen, vertreten die Ansicht, dass dieselbe ausschliesslich bakterieller Art sei. Die gebildete Schwefelsäure ist von grosser Wirkung auf die Bodenfruchtbarkeit und als Ursache der günstigen S-Düngung anzusehen. Auch Calciumpolysulfide erleiden die nämliche Oxydation im Boden. Ferner konnte P. Liechti (Mittlg. d. Lebensmittel-unters. u. Hyg., Bd. 4, p. 267) eine günstige Wirkung des S auf Haferstroh feststellen und V. Vermorel und E. Danthony (Journ. d'Agr. pratique, Bd. 26, p. 651) finden, dass S in Gegenwart von Salpeter-N gegeben, zwar keinen besonderen Einfluss ausübt, wohl aber in Gegenwart organischen N, wie Blutmehl, günstig auf Weizen und Bohnen einwirkt. Der gleichfalls geprüfte Pyrit erweist sich bei Salpeter-N auf gleiche Pflanzen als nichtig, liefert aber 40–50 % Mehrerträge bei Anwesenheit organischen Stickstoffs. Folglich, schliessen sie, wirkt der Pyrit aus gleichen Gründen wie der S, und es können durch Pyrit mit nur geringen Kosten die Ernten erhöht werden. J. Vogel (C. f. B., Bd. 40, p. 60), der die Frage vom bakteriologischen Gesichtspunkt behandelt, spricht sich für eine Begünstigung bakterieller Tätigkeit durch S aus, doch weist er gleichzeitig darauf hin, dass der S-Wirkung, bedingt durch Menge des Schwefels und Bodenart, enge Grenzen gezogen sind, eine günstige Beeinflussung der N-Assimilation durch Schwefelgaben hält er für sicher vorhanden. J. Urban (ZS. f. Zuckerind. Böhmen, Bd. 37, p. 441) beobachtet dagegen nur geringe Ertragsteigerung durch S bei Rüben, ebenso blieben Zuckergehalt und Qualität des Pressaftes unbeeinflusst. Entgegengesetzt zu diesen Ermittlungen kommen Th. Pfeiffer und E. Blanck (L. V. St., Bd. 83, p. 359) auf Grund kritischer Verarbeitung der Literatur zu dem Ergebnis, dass infolge des Fehlens von Parallelpflanzen und der Berechnung der wahrscheinlichen Schwankungen die meisten Versuche über die Wirkung des Schwefels nur mit grosser Vorsicht zu verwerten sind. Ihre eigenen Versuche geben weder eine Vermehrung der Pflanzenproduktion noch eine verbesserte N-Ausnutzung zu erkennen, vielmehr macht sich durch den S eine gewisse Schädigung geltend.

Der von K. Miyake (Journ. of biolog. Ch., Bd. XVI, p. 235) studierte Einfluss der in den Alkaliböden vorkommenden Salze auf die Reispflanze lässt erkennen, dass jedes dieser Salze allein in $\frac{n}{10}$ -Lösung sehr giftig wirkt, jedoch eine solche Wirkung bei einer geeigneten Mischung zweier Salze nicht eintritt. Die gegenseitige Beeinflussung der Salze ist dem Antagonismus

der bei ihrer Dissoziation auftretenden Ionen zuzuschreiben. Der Antagonismus zwischen K, Mg oder Ca ist ziemlich vollständig, so dass die Giftwirkung bei bestimmten Mischungsverhältnissen völlig verschwindet.

A. D. Hall (The Journ. of the Board of Agriculture, Bd. XX, p. 668, 1913) berichtet über seine Düngungsversuche mit Stallmist bei Ölkuchenfütterung. Eine Gruppe Stallmist produzierender Ochsen wurde mit Futterrüben und Heu, eine andere außerdem mit Kraftfutter (Ölkuchen) gefüttert. Der Stalldüngung letzterer Gruppe erwies sich reicher an Ammoniak-N und Amid-N als der andere, während der unlösliche N in beiden Fällen gleich war. Das Ergebnis neunjähriger Düngungsversuche mit diesen Materialien ergab, dass der Mehrwert, der dem von der Kuchenfütterung herrührenden Stalldünger beigemessen wird, wohl in den ersten, nicht aber auch in den späteren Ernten vorhanden ist. Denn die erste Ernte zieht ungefähr den doppelten Nutzen daraus wie aus gewöhnlichem Stalldüngung und schon die zweite Ernte nur noch ein Drittel. Da die Wirkung des Stalldüngers von Kühen löslichen N-Verbindungen zuzuschreiben ist, so ist seine Anwendung auf leichten Böden nicht ratsam. Statt der teuren Kraftfuttermittel empfiehlt sich bezüglich der Düngerproduktion vielmehr eine Beigabe von $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ zum gewöhnlichen Stalldünger für den Zweck. Daher ist der Verf. der Ansicht, dass es ratsam sei, bei den hohen Preisen für Kraftfuttermittel und Mastvieh eine früher vielfach benutzte und brauchbare Methode wie die der Ölkuchenfütterung zum Zwecke der Düngerverbesserung als unwirtschaftlich aufzugeben.

Bezüglich der Methodik der Düngemittelanalyse sind noch folgende Untersuchungen kurz zu erwähnen. L. Zaleski (L. V. St., Bd. 83, p. 221) berichtet über die von E. A. Mitscherlich empfohlene Methode der Kalibestimmung nach dem Kobaltinitrit-Verfahren. Sie erscheint ihm nicht nur mühsam und umständlich, sondern für den gedachten Zweck nicht notwendig erforderlich. Vergleichende Bestimmungen H. Neubauers (L. V. St., Bd. 82, p. 465) der zitronensäurelöslichen P_2O_5 in Thomasschlacken nach der Zitrat- und Lorenzschen Methode ergeben für letztere, dass ihre Ergebnisse mit dem wahren P_2O_5 -Gehalt am besten übereinstimmen und dass die Zitratmethode zu hohe Werte liefert, auch dann, wenn durch Anwendung von Eisenzitratlösung nach der Poppschen Vorschrift eine beachtenswerte Ausfällung von SiO_2 -Verbindungen nicht stattfindet. Die Hauptsache dieses Fehlers ist das Mitfällen mehrerer Milligramm CaO als Tricalciumphosphat. Auch von H. Haussding (L. J., Bd. 45, p. 419; Bd. 46, p. 327) werden wertvolle Beiträge zur Bestimmung der zitronensäurelöslichen P_2O_5 in Thomasmehlen geliefert.

3. Futtermittel und Tierernährung.

Auf dem Gebiete der Tierernährungslehre sind im Berichtsjahre nachstehende Arbeiten beachtenswert, besondere Aufmerksamkeit ist, wie auch früher, den Futtermitteluntersuchungen geschenkt worden. F. Honcamp und Mitarbeiter (L. V. St., Bd. 84, p. 447) vermögen darzutun, dass Kleeheu im Verlaufe von zwei Jahren weder in Zusammensetzung noch Verdaulichkeit irgendwelche ungünstigen Veränderungen erlitten hat. Ein wirklich klares Bild für die Beurteilung des Rauhfutters gibt nach ihren Ausführungen nur der jeweilige Gehalt an verdaulichem Eiweiss und der Stärkewert ab. In Gemeinschaft mit F. Ries zeigt ferner F. Honcamp (L. V. St., Bd. 84, p. 301), dass das Sommergetreidestroh nicht ohne weiteres rohfaserärmer

als das entsprechende Wintergetreidestroh ist. Die Witterungsverhältnisse beeinflussen die organischen wie anorganischen Bestandteile nur sehr gering. Zugleich bemerken die Verff., dass die Königsche Rohfasermethode pentosanfreie Rohfaser liefert, während für die Weender Methode dieses nicht zutrifft. Zur Ermittlung der Reinzellulose und der inkrustierenden Substanzen halten sie Königs Methode nicht für richtig. Die Verdaulichkeit des Sommer- und Wintergetreidestrohs erwies sich nach ihren Ermittlungen als fast gleichwertig, der verdaute Anteil der Rohfaser besitzt die Zusammensetzung der reinen Zellulose. Den Alpendüngungsversuchen von H. Svoboda in Kärnten (ZS. f. landw. Versw. i. Öst., Bd. 16, p. 745) ist zu entnehmen, dass der Eiweissgehalt des Grases bzw. des Heues mit zunehmender Meereshöhe zu steigen scheint. Nach Untersuchungen von W. Völtz, A. Baudrexel und A. Deutschland (L. J., Bd. 46, p. 105) ist der Gehalt an Nährstoffen und deren Verdaulichkeit im Topinamburkraut gutem Wiesenheu ungefähr gleichzustellen. Bei ausschliesslicher Verfütterung ruft es aber starke Gärungen im Verdauungstraktus des Schafes hervor, so dass von den Verff. empfohlen wird, nicht mehr denn die Hälfte des Rauhfutters durch Topinamburkraut zu ersetzen. O. Rammstedt (Ar. f. Hyg., Bd. 81, p. 286) teilt Untersuchungen über die chemische Zusammensetzung einiger Maismehlprodukte und deren Verdaulichkeit mit. Dieselben sind ein relativ eiweiss-, fett- und kohlenhydratreiches Futtermittel. In ihrer Ausnutzbarkeit ähneln sie den Cerealien und Leguminosen, sind aber billiger als die entsprechenden Produkte des Weizens und Roggens. Ausgedehnte Untersuchungen liegen weiter über den Nährwert der Kartoffelschlempe und ihres Ausgangsmaterials von W. Völtz, N. Zuntz, J. Paechtel, A. Baudrexel, R. v. d. Heide, Klein und M. Diakow (L. J., Bd. 44, p. 681) vor. Mit der chemischen Beschaffenheit des Leinsamenschleimes beschäftigt sich A. Neville (Journ. of Agr. Scienc., Bd. V, p. 113, 1913) eingehend, und über die Maniokakleie, ein in Schweden gewonnenes Futtermittel, berichtet Nils Hansson (Medd. Centralv. Stockholm, No. 81, 1913). Es erscheint ihm dieses als von günstigem Einfluss auf die Ernährung der Schweine und deren Fleischbeschaffenheit. Als eiweissarmes Futtermittel von grossem Volumen eignet es sich am besten im Gemenge mit Kraftfuttermitteln.

O. Engels (L. V. St., Bd. 82, p. 93) bespricht die chemische Zusammensetzung von Eicheln und Bucheckern in ihrer Bedeutung als Futtermittel. Auf Grund der vorhandenen Literatur ergibt sich, dass in den Bucheckern ein Futtermittel von nicht ganz der gleichen Güte wie das der Eicheln vorliegt, welches aber bei entsprechender Anwendung nicht zu unterschätzen ist. Nach Untersuchungen von M. Kling (L. V. St., Bd. 82, p. 211) steht das aus den Kassavawurzeln gewonnene stärkereiche Futtermittel, genannt Stärkefuttermehl, den Presskartoffeln in der Zusammensetzung am nächsten. Sein Stärkewert beträgt etwa 70 kg pro Doppelzentner, verdauliches Eiweiss ist dagegen nur gering vorhanden. Die Stärke ist sehr leicht verdaulich, so dass es sich nach dem Verf. als Futtermittel zur Aufzucht der Kälber empfehlen dürfte. Als ausschliessliches Futtermittel ist es jedoch nicht geeignet, sondern ist mit eiweiss- und fettreichen Futtermitteln sowie unter Beigabe von phosphorsaurem Kalk zu verabreichen.

St. Weiser (Ö.-ung. ZS. f. Z. u. L., Bd. 42, p. 462) gibt eine umfassende Übersicht über die Melasse als Futtermittel und weist auf die Erfahrung der landwirtschaftlichen Praxis hin, nach welcher bei einer rationellen

Verwendung der Melasse ein Mastprodukt von tadelloser Qualität erzeugt wird.

S. Goy (L. V. St., Bd. 82, p. 1), der eingehende Untersuchungen über die Verdaulichkeit der einzelnen Bestandteile vom Sphagnum-Torf, Torfmelasse und von Ablaugen der Sulfat-Zellulose-Fabriken angestellt hat, kommt bezüglich ersterer zu dem Ergebnis, dass ein nicht unwesentlicher Teil der Torfsubstanz bei geringen Gaben vom Tierkörper verdaut werden kann, dass aber mit der Verfütterung steigender Gaben die Verdaulichkeit rasch abnimmt und auch ein Teil des übrigen Futters unter diesem Einfluss unverdaulich wird. Der Energiegehalt des verdauten Torfanteils ist relativ höher als des unverdauten. Jedes Tier verhält sich individuell verschieden bei der Verdauung von Torf wie überhaupt von schwer verdaulichen Substanzen. Die Ablauge der Sulfatzellulosefabriken ist jedoch als Futtermittel unbrauchbar, obgleich sie selbst zu einem beträchtlichen Teil vom Tierkörper verdaut wird. W. Völtz und Mitarbeiter (L. J., Bd. 45, p. 1) verurteilen dagegen die Verwendung von Torfmehl zu Futterzwecken unter allen Umständen. Wohl hat sich aber das Strohhacksel als Hefeträger ausgezeichnet bewährt. Die Hefe hat in dieser Kombination eine starke spezifische Wirkung gehabt, die in einer wesentlich gesteigerten Resorption sämtlicher Nährstoffe des Weizenstrohes über die bisher beobachteten Höchstwerte zutage trat. Die Stärkewerte Kellners können einstweilen, so meinen die Verf., für die Beurteilung einzelner Futtermittel unter im übrigen gleichen Ernährungsbedingungen beim Wiederkäuer benutzt werden. Einen allgemein gültigen, durch eine Zahl auszudrückenden Nährwert eines Futtermittels für verschiedene Tiergattungen kann und wird es nicht geben. F. Fingerling und Mitarbeiter (L. V. St., Bd. 83, p. 181) gelangen zu dem Ergebnis, dass Schweine reine von inkrustierenden Stoffen befreite Rohfaser zwar aufzulösen vermögen, diese Fähigkeit aber in dem Umfange abnimmt, in dem die Rohfaser verhärtet. Während reine Zellulose von den Schweinen ebenso hoch verdaut wird wie von den Wiederkäuern, sind bei verholzter und mit inkrustierenden Stoffen durchsetzter Zellulose die Wiederkäuer den Schweinen hinsichtlich der Rohfaserverdauung überlegen. M. Diakow (L. V. St., Bd. 83, p. 285) bestätigt die aus den Versuchen von N. Zuntz (L.-V. St., Bd. p. 79/80) abgeleitete Folgerung, dass das Kraftfutter seinen höheren Nährwert entfaltet, wenn die stärkereichen und rohfasearmen Futtermittel zeitlich getrennt vom Rauhfutter verabreicht werden.

U. Suzuki, T. Shimamura und S. Odake (Biochem. ZS., Bd. 43, p. 89) weisen auf die Bedeutung eines Bestandteiles der Reiskleie hin, den sie Oryzanin benannt haben und der sich nach ihren Ermittlungen in allen Futter- und Nahrungsmitteln findet und gleiche Bedeutung wie Eiweiss, Fett, Kohlenhydrate und Salze im Haushalte des tierischen Lebens beansprucht. Fütterungsversuche mit geschältem Reis, welcher kein Oryzanin enthält, führten zur Erkrankung und schliesslich zum Eingehen der damit gefütterten Tiere. Ohne das Oryzanin, so schliessen die Verf., kann keine physiologische Funktion sich entfalten. Jedes Futtermittel, dem Oryzanin fehlt, kann das Leben des Tieres nicht längere Zeit erhalten. Es wurde das Oryzanin von ihnen im reinen Zustande aus der Reiskleie gewonnen und hergestellt.

E. Haselhoff (Fühling, Bd. 63, p. 137) macht darauf aufmerksam, dass neuerdings vielfach minderwertiges Material zur Herstellung des Fischmehles verwendet wird und rät dem Landwirt zur Vorsicht beim Einkauf,

der Fettgehalt solle nicht 4 %, der an Kochsalz nicht 3 % überschreiten. J. R. Lindemuth und E. G. Parker (Journ. of Ind. and Engin. Ch., Bd. 5, p. 388) teilen Analysen von Fischfuttermehlen mit, dieselben ergeben im Mittel 9,15 % N, 7,25 % P_2O_5 und 7,09 % Fett.

Von Fütterungsversuchen, soweit solche nicht schon im vorhergehenden berücksichtigt wurden, sind nachstehende hervorzuheben.

G. Fingerling, A. Köhler und Fr. Reinhardt (L. V. St., Bd. 84, p. 149) vermögen, anlehnend an die früheren Versuche Kellners, mit Wiederkäuern zu zeigen, dass Schweine den produktiven Teil des verdauten Futters höher zum Ansatz bringen, denn Wiederkäuer. Werden die einzelnen Nährstoffe in isolierter, leicht verdaulicher Form gereicht, wie sie im Klebermehl, Stärkemehl, Erdnussöl, Strohstoff und Zucker enthalten sind, so stellt sich die Verwertung derselben um etwa 30–35 % höher bei Schweinen gegenüber erwachsenen Rindern, mit Ausnahme der Rohfaser, weil die für die Verdauung dieser notwendigen Bakterien im Magen der Omnivoren fehlen. Es steht daher zu erwarten, dass sich die Kellnerschen Stärkewerte, die ja nur als Relativzahlen zu betrachten sind, auch auf die Verhältnisse der Schweinefütterung übertragen lassen, zumal die Rohfaser bei den Futtermitteln, die zur Schweineernährung in der Hauptsache dienen, keine ausschlaggebende Rolle spielen. W. Völtz und Mitarbeiter (L. J., Bd. 45, p. 325) berichten über vergleichende Untersuchungen des Nährstoffbedarfes bei der Mast des Rindes und Schafes im späteren Wachstumsverlauf. Die Versuche wurden mit Kartoffelschlempe und Palnkernkuchen ausgeführt. Die Untersuchungen von St. Weiser (Biochem. ZS., Bd. 44, p. 279), die den Ca-, Mg-, P- und N-Umsatz des wachsenden Schweines zum Gegenstand haben, lassen erkennen, dass sich das Knochengerüst von Ferkeln, deren Futter nur aus Gerste und Mais bestand, nicht entsprechend entwickeln kann, dem aber durch Verabreichung von $CaCO_3$ leicht abgeholfen wird. Nach A. Bartmann (ZS. f. Biolog., Bd. 58, p. 375) besitzt das Fett, wenn auch nur einen kleinen, so doch sicher nachweisbaren Sparwert und zwar beträgt der maximale Wert etwa 7 %. Die verschiedentlich beobachtete N-steigerung in Verbindung mit der Zufuhr grösserer Fettmengen ist auf eine Reizerscheinung des Fettes, wahrscheinlich von seiten des Verdauungstraktes ausgehend, zu betrachten. Sie wird angedeutet durch die grosse Kotmenge und den hohen N-gehalt des Kotes. Von C. L. Hare (Journ. of Ind. and Engin. Ch., Bd. 5, p. 410) wird über den Einfluss des Fettes auf die Eigenschaften des Schweinefettes mitgeteilt, dass durch Mais allein oder in Mischungen mit Weizen, Magermilch oder Erbsen gleich gute Fette erzeugt werden. Speiseabfälle lieferten weiche Fette, Baumwollsaatmehle Fette mit reichlich ungesättigten Säuren, Sojabohnen und Erdnüsse erzeugten derartig grosse Mengen ungesättigter Säuren, dass die Fette schon bei gewöhnlicher Temperatur flüssig waren. Im Alter zwischen vier und acht Monaten wurden keine erheblichen Unterschiede in der Fettzusammensetzung bemerkt und der N-gehalt im Futter unter 5 % übte keinen Einfluss aus.

E. N. Mc. Collum und D. R. Hoagland (Journ. of Biolog. Ch., Bd. XVI, p. 299) fütterten Schweine nur mit Kohlenhydraten, Kochsalz und Wasser, also N-frei, und untersuchten den Harn auf Kreatin, Kreatinin, Ammoniak, Harnstoff und Gesamt-N. Bei der Verabreichung von Stärkemehl und alkalischen Salzen erwies sich die N-ausscheidung am geringsten. Der Kreatin-N-gehalt blieb konstant, etwa 18,5 % des Gesamt-N. Durch Ersatz der alkalischen

Salze durch neutrale stieg der Gesamt-N-gehalt infolge stärkerer Ammoniakausscheidung, der Kreatiningehalt blieb dagegen konstant. Gleiche Wirkung zeitigte Zugabe von HCl. Teilweiser oder gänzlicher Ersatz der Stärke durch Fett war ohne Einfluss auf die Ausscheidung von Gesamt-N. Beigabe von Benzoesäure änderte weder diese, noch NH_4 - oder Kreatininausscheidung, nur der Gehalt an Harnstoff ging etwas zurück.

F. Grafe und H. Wintz (Hoppe-Seyler, Bd. 86, p. 283) finden analog Abderhalden und Hirsch, dass NaNO_3 verfüttert eine verschiedene Wirkung haben kann. Entweder findet überhaupt keine Beeinflussung des N-Umsatzes statt, das zugeführte Nitrat wird quantitativ wieder ausgeschieden, oder es führt gleichzeitig zu einer deutlichen Verminderung an Gesamt-N. Die Verschiedenheit des Ausfalles scheint zur Hauptsache von der verabfolgten Salpetermenge abzuhängen. Ebenso ist nach Grafes (Hoppe-Seyler, Bd. 86, p. 347) Ermittlungen bei der Fütterung mit Harnstoff die Menge und Art der Verabfolgung nicht ganz gleichgültig. So vermochte er bei Schweinen durch Harnstoffverfütterung erhebliche N-Retentionen zu erzielen. Bezüglich der Ammonsalze teilt F. P. Underhill (Journ. of biolog. Ch., Bd. 15, p. 327) bei Fütterungsversuchen mit Hunden mit, dass von dem Acetat, Lactat, Citrat, Butyrat, Valeriat, Carbonat, Chlorid, Phosphat und Sulfat nur die drei letzteren eine Steigerung der Ammoniakausscheidung im Harn verursachten, die ersteren dagegen eine vermehrte Ausscheidung des Gesamt-N zur Folge hatten. Beim hungernden Hunde bewirkte NH_4Cl eine Mehrausscheidung von Ammoniak im Harn, $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ lediglich eine Steigerung des Gesamtstickstoffs. Bei N-freier Nahrung erwies sich NH_4Cl -N entgegen Grafe und Schlüpfer (Journ. of biolog. Ch., Bd. 77, p. 1) als nicht ausnützbare, dagegen wurden Ammonacetat und -citrat von den Hunden als N-Quelle verwertet. Nach E. Pescheck (Biochem. ZS., Bd. 45, p. 266) bewirkt Na-Acetat beträchtliche Herabsetzung der N-Ausscheidung im Harn, während der Kot-N unverändert blieb. Citronensaures und milchsaures Na wie auch Mg-Acetat wirkten gleichfalls N-sparend. Reine Essigsäure blieb ohne einen solchen Erfolg. Nach dem Verf. ist es nicht so sehr der N dieser Verbindungen als vielmehr ihre Eigenschaft als Salze, die für die Erklärung ihrer Wirkung heranzuziehen sind, da Na-Acetat ebenso wie Ammonacetat N-Retentionen hervorruft. M. Masslow (Biochem. ZS., Bd. 45, p. 45) untersucht den Einfluss des Phosphors auf die Entwicklung des Hundes und auf den N-Umsatz. Junge Hunde mit P-armer Kost gefüttert ergaben unveränderte Assimilation und N-Umsatz, auch Phosphate blieben ohne Einfluss. Sämtliche Versuchstiere gingen vielmehr nach einigen Wochen ein, hieran vermochten Phosphate und Glycerophosphate nichts zu ändern. Auch eine Lecithinzugabe, wenn nicht rechtzeitig gereicht, verzögerte nur den Eintritt des Todes, konnte ihn aber nicht verhindern, desgleichen nicht reine Kuhmilch.

Über den Einfluss der Futtermittel auf die Milchproduktion liegt eine Arbeit von O. E. Reed und T. B. Fitch (Exp. Stat. Circ., Bd. 28, p. 6, Kansas) vor. Ihre Fütterungsversuche mit Sorgho und Mais führen zu dem Resultat, dass angesäuerter Mais dem ebenso zubereiteten Durra und dem Zuckersorgho überlegen ist, als Mastfutter übertrifft aber die eingesäuerte Zuckerhirse den Mais. Nils Hansson (Medd. 85 fr. Centrals. Stockholm, 1913) berichtet über seine neue Methode zur Berechnung des Milchwertes der Futtermittel. Es entspricht nach seinen Untersuchungen der Stärkewert nicht dem wirklichen Werte der Futtermittel für die Milchproduktion. Die Verschiedenheit

zwischen den Kellnerschen Stärkewerten und den schwedisch-dänischen Futterwerten ist dem Umstande zuzuschreiben, dass der Stärkewert auf Grund von Mastversuchen mit Ochsen, die anderen Zahlen durch Versuche mit Milchkühen gewonnen wurden, weswegen er eine besondere Berechnung vorschlägt, auf welche hier nicht näher eingegangen werden kann, die aber darin gipfelt, dass der Wert für verdauliches Eiweiss der Futtermittel mit 1,43 anstatt mit 0,94 (reduzierte Kellnersche Zahl) zu multiplizieren ist, um den wahren Ausdruck zu erhalten. G. Fingerling (Fühling, Bd. 63, p. 185) macht hiergegen geltend, dass bei den dänischen und schwedischen Versuchen den Milchkühen nur gerade so viel Eiweiss zugeführt worden sei, als zu Erhaltungs- und Produktionszwecken notwendig ist, demnach das sog. physiologische Minimum eingehalten worden sei, so dass eine höhere Verwertung des Eiweisses nicht verwunderlich sein könnte. Die Verquickung des von Hansson vorgeschlagenen Produktionswertes für Eiweiss mit den Kellnerschen Stärkewerten zwecks Beseitigung eines schwachen Punktes der Kellnerschen Lehre hält der Verf. für verfehlt. Th. Pfeiffer (Fühling, Bd. 62, p. 544) bespricht in einer kurzen Mitteilung die Kellnerschen Stärkewerte und die alte Bewertung der Futtermittel nach verdaulichen Nährstoffen und unterzieht in einer weiteren Arbeit (Fühling, Bd. 62, p. 737) die Geldwertberechnung der Futtermittel einer kritischen Behandlung. Ähnliches geschieht durch W. Kleberger und Mitarbeiter (L. V. St., Bd. 84, p. 58) und fügen diese eine neue Methode hinzu.

Auf Grund seiner früheren und jetzigen Studien über die Beschaffenheit des Kaseins in der Milch kommt L. Lindet (C. r., Bd. 157, p. 381) zu dem Ergebnis, dass zwei Kaseine vorhanden sind, das eine ist nur in sehr geringer Menge zugegen, so dass es sich ganz in seinem natürlichen Lösungsmittel auflösen kann, das andere löst sich nur z. T., indem $\frac{9}{10}$ im Zustande kolloidaler Suspension verbleiben.

H. Henseler (Kühn Arch., Bd. III, p. 243) gibt eine umfangreiche Darstellung der Untersuchungen über den Einfluss der Ernährung auf die morphologische und physiologische Gestaltung des Tierkörpers, die zu dem Ergebnis führt, dass ein grosser Einfluss in dieser Beziehung auf Körpermasse und Körperform besteht.

Von Arbeiten, die sich mit der Futtermittelanalyse beschäftigen, sind zu erwähnen A. Striegels (L. V. St., Bd. 82, p. 149 und Bd. 83, p. 309) Untersuchungen über die Bestimmung von Kochsalzbeimengungen und die Untersuchungen von Venkata und B. Tollens (Journ. f. L., Bd. 61, p. 237) zur Ermittlung der Zellulose mittelst Salpetersäure, wie die der Rohfaser nach H. Steigler (Journ. f. L., Bd. 61, p. 399).

Bücherbesprechungen.

Jellinek, K. — „*Lehrbuch der physikalischen Chemie in 4 Bänden.*“ Erster Band: Die Lehre von den Aggregatzuständen (I. Teil). 732 S. mit 81 Tabellen, 255 Textabbildungen und 4 Bildnissen. Stuttgart 1914, F. Enke. 24 M.

Die letzten Jahre haben die zusammenfassende Literatur auf fast allen Gebieten der Physik und Chemie gewaltig vermehrt und der verhältnismässig

grosse Absatz, den selbst jene umfangreichen Lehr- und Handbücher gefunden haben, zeigt doch, wie notwendig die kritisch sichtende Arbeit gerade in unserer Zeit der enorm gesteigerten Produktion ist, in der der einzelne immer mehr gezwungen wird, nur sein Spezialgebiet eingehend zu verfolgen, ohne den anderen Gebieten das zur vollen Würdigung einzelner Arbeiten durch Studium der Originalliteratur notwendige Verständnis entgegenbringen zu können.

Unter diesem Gesichtspunkte muss auch das grossangelegte neue vierbändige Jahrbuch der physikalischen Chemie, das den Schwerpunkt auf den Begriff physikalisch legt, betrachtet werden. Die ausserordentliche Arbeitsleistung Karl Jellineks, der früher Mitarbeiter von Nernst war, bevor er sich als Privatdozent in Danzig niederliess, verdient unter allen Umständen allseitige Anerkennung, da sie dem Fachgenossen eine grosse Menge von Arbeiten erspart, die gerade auf dem physikalischen Gebiet auch nicht so leicht durch Benutzung der ausführlichen Sammel-literatur wie in der Chemie ausgeglichen werden können. Dass der Verf. sich auf die vorliegende Literatur und grösseren Lehrbücher der Physik und Chemie gestützt hat, ist selbstverständlich. Der erste vorliegende Band umfasst eine sehr ausführliche und wertvolle physikalisch-chemische Bibliographie, die von Dr. M. Neufeld mitbearbeitet wurde, eine allgemeine Einleitung, einige einführende Betrachtungen über die Grundprinzipien der physikalischen Chemie und die Lehre vom gasförmigen und flüssigen Aggregatzustand neuer Stoffe. Im einzelnen ist der Stoff wie folgt gegliedert: I. Gasförmiger Aggregatzustand, wobei das Verhalten der Gase im verdünnten und im ganz verdünnten sowie im verdichteten Zustand behandelt wird; II. Übergang von dem gasförmigen Aggregatzustand in den flüssigen Aggregatzustand; III. Flüssiger Aggregatzustand.

Die Lektüre des grossangelegten Lehrbuchs stellt zwar an die Aufnahmefähigkeit des Lesers ziemliche Ansprüche, aber einzelne Abschnitte lesen sich doch recht gut und flüssig. Hoffentlich führt der Verf. seinen Plan, die physikalische Chemie zu meistern, in voller Frische zu Ende, damit sein abgeschlossenes Werk dann einen möglichst stark anregenden Einfluss auch auf weitere Forschung ausüben kann. Abgesehen von dem Autoren- und Sachregister sei noch der übersichtliche Druck und die gute Ausstattung des ersten Bandes besonders hervorzuheben.

H. Grossmann.

Walker, James. — „*Einführung in die physikalische Chemie.*“ Zweite verbesserte Auflage nach der siebenten Auflage des Originals übersetzt und herausgegeben von H. von Steinwehr. 503 S. mit 62 Abbildungen. 1914, Braunschweig, F. Vieweg & Sohn.

Unter den Einführungswerken in die physikalische Chemie zeichnet sich die in England mit Recht sehr verbreitete Schrift von Prof. James Walker in Edinburgh durch Klarheit und Leichtfasslichkeit aus und auch der vorzüglichsten deutschen Übertragung von H. von Steinwehr muss das gleiche Lob gegenüber ausgesprochen werden, da sie sich durchaus wie ein Originalwerk liest. Sicher gibt es kaum eine bessere Vorbereitung zum Studium der Schriften von van't Hoff, Nernst und Ostwald, die von den Studierenden manchmal zu früh und dann ohne grossen und dauernden Nutzen in die Hand genommen werden. Das grosse Gebiet ist in zahlreichen Einzelkapiteln behandelt, von denen die Abschnitte über Radioaktivität und kolloidale Lösungen und über die Dimensionen der Atome neu aufgenommen

wurden. Hier wie überall erkennt man den didaktisch hervorragenden Lehrer, der unablässig bemüht ist, sein Buch dem fortschreitenden Stand der Erkenntnis entsprechend zu halten. Die Hinweise auf wichtigere Spezialschriften und vor allem auf Ostwalds Klassiker am Ende der einzelnen Abschnitte sind wie das Register sehr dankenswert. H. Grossmann.

von Meyer, E. — „Geschichte der Chemie von den ältesten Zeiten bis zur Gegenwart, zugleich Einführung in das Studium der Chemie.“

Vierte verbesserte und vermehrte Auflage, Leipzig, 1914, Veil & Co.

Seit 1888, wo die erste Auflage der Geschichte der Chemie von E. von Meyer erschienen ist, bis zur Gegenwart hat die chemische Wissenschaft und die Technik einen gewaltigen Schritt vorwärts tun können. Es ist daher zu verstehen, dass der Umfang des Buches fast um die Hälfte gegenüber der ersten Auflage gewachsen ist. Aber nicht nur der Umfang hat zugenommen, auch der Inhalt hat, durch die zahlreichen geschichtlichen Studien auf chemischen Gebiet in der letzten Zeit belebt, an Vertiefung bedeutend gewonnen. E. von Meyer hat nun mit wahren Bienenfleiss das stark angewachsene Material verarbeitet und in gut lesbarer und stets interessanter Form der Darstellung geschildert. An und für sich kann es ja schon als besonders erfreulich bezeichnet werden, dass eine Geschichte der Chemie bereits eine so stattliche Auflagenziffer erreicht hat. Aber das Werk E. von Meyers verdient es auch in der Tat, sowohl dem jungen Anfänger zum Studium wie dem älteren Chemiker zur Auffrischung seiner Kenntnisse besonders empfohlen zu werden. Auch die industriellen Chemiker werden besonders in dem Abschnitt Geschichte der technischen Chemie in den letzten 100 Jahren manche interessanten Tatsachen und literarischen Hinweise finden. Ein sorgfältiges Autoren- und Sachregister ist der vierten Auflage, die gegenwärtig als das beste deutsche Einführungswerk in die Geschichte der Chemie bezeichnet werden muss, endlich zum Schluss beigegeben. H. Grossmann.

„Handbuch der Mineralchemie.“ Herausgegeben von C. Doelter, Band II, erste Hälfte Silikate, 848 Seiten mit 37 Abbildungen und 3 Tafeln, 1914, Dresden und Leipzig, Th. Steinkopf 35 M.

Nach Abschluss des ersten Halbbandes von Band II des grossen Handbuches der Mineralchemie von C. Doelter erscheint es wiederum angebracht auf die Bedeutung dieses modernen Handbuches, das auch für den Chemiker von grossem Interesse ist, erneut aufmerksam zu machen. Der vorliegende Band enthält zunächst einige sehr wertvolle allgemeine Aufsätze über die Silikate von Becke, Königsberger und Doelter, die Beschreibung der natürlichen Kieselsäuren wie Quarz, Chalcedon, Opal usw. und im Anschluss daran die Monographien der Silikate ein- und zweiwertiger Elemente. Eine grosse Zahl dieser Silikate haben auch chemisch-technisches Interesse und es ist daher sehr dankenswert, dass auch der analytischen Untersuchung dieser Substanzen ein ziemlich breiter Raum gewidmet worden ist. Ein ausführliches Sach- und Autorenregister schliesst diesen ersten Halbband.

In dem folgenden Halbband werden dann die Silikate drei- und vierwertiger Elemente und vor allem die komplexen Allumo-, Ferri- und Borsilikate behandelt werden. H. Grossmann.

Chemische Dynamik und Kinetik.

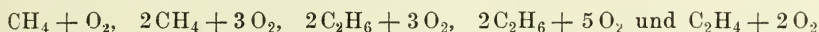
II. Halbjahr 1914.

Von

Prof. Dr. Robert Kremann.

1. Homogenes Gleichgewicht in gasförmigen und flüssigen Systemen.

Von Gasgleichgewichten ist die Arbeit von G. W. Andrew (Journ. Chem. Soc. Lond., Bd. 105, p. 444—456) zu erwähnen, der ausführt, dass sich in Kohlenwasserstoffflammen, wenn man die Kondensation des Wassers verhindert, der Hauptsache nach das Wassergasgleichgewicht einstellt. Denn bei Entzündung von folgenden Gemischen:



durch Funken bei 130° und Analyse des entstehenden Reaktionsgemisches nach dem Abkühlen ergab sich, dass die Konstante

$$K_t = \frac{C_{\text{CO}} \cdot C_{\text{H}_2\text{O}}}{C_{\text{CO}_2} \cdot C_{\text{H}_2}}$$

des Wassergasgleichgewichtes innerhalb der Versuchsfehler bei allen Mischungen nahezu konstant 4 gefunden wurde. Verf. schliesst, dass diese Konstante von der Natur und dem Druck des angewandten Gasgemisches und somit von der maximalen Flammentemperatur in hohem Grade unabhängig ist. Sie ist vielmehr durch eine hypothetische Temperatur bestimmt, die bei 1500—1600° liegen dürfte und als Temperatur der Endreaktion bezeichnet werden kann, weil sie sich aus der Summe der Prozesse ergibt, die beim schnellen Abkühlen eintreten. Was die homogenen Gleichgewichte in flüssiger Phase anlangt, so berichtet über eine molekulare Umwandlung dünner, auf Wasser ausgebreiteter Schichten Henri Labrouste (C. r., Bd. 158, p. 627—629). Während beim Ausbreiten von Schwefel und Triphenylmethan mittelst eines Lösungsmittels Zusammenballen dieser Stoffe zu Kügelchen zu beobachten ist, erhält man bei Palmitin-, Stearinsäure, Trilaurin, Trimyritin, Tripalmitin, Tristearin, Tribenzoin, Cetylalkohol usw. monomolekulare Schichten. Für diese Stoffe lässt sich nun nach Verf. eine molekulare Änderung nachweisen. Denn die Oberfläche des Wassers, welche sie monomolekular zu bedecken vermögen, ändert sich mit der Temperatur, und zwar innerhalb eines sehr kleinen Temperaturintervalls fast plötzlich. Diesseits und jenseits dieses Intervalls ist die Grösse der bedeckten Wasserfläche von der Temperatur fast unabhängig. Die bedeckten Oberflächen verhalten sich ungefähr wie 3 : 2. Der thermische Effekt beim Mischen zweier Flüssigkeiten lässt sich nach E. Baud (C. r., Bd. 157, p. 849) zerlegen in die Arbeit, die beim Trennen der Moleküle der beiden Komponenten bei der Mischung

geleistet wird, und in die Arbeit, die von den Attraktionskräften der beiden Komponenten bei der Mischung geleistet wird. Der thermische Effekt q muss dem Produkt der Konzentration der Komponenten proportional sein $q = k(k-1)x$, während das Volumen der Mischung ohne Bedeutung ist. Beiträge zur Theorie der binären Gemische und konzentrierten Lösungen bringen A. Schulze und Heinrich Hock (ZS. f. phys. Ch., 86, Bd. p. 309 bis 333 und 445—457). Im System Benzol-Tetrachlorkohlenstoff sind die Dampfdrucke, spezifischen Wärmen und das Refraktionsvermögen kleiner als der Mischungsregel entspricht. Diese Abweichungen führt Verf. auf eine Assoziation von CCl_4 zurück. Hingegen folgen die Dampfspannung und spezifische Wärme im System Benzol-Äthylenchlorid zwischen 8 und 95° der Mischungsregel, woraus Verf. auf normales Verhalten beider Stoffe schliesst. Im System Benzol-Stannichlorid hingegen sind die Dampfdruckkurven gegen die Konzentrationsachse stark konkav. Die Abweichungen werden durch Assoziation des Stannichlorids erklärt. Aus dem Verlauf der Schmelzkurven bei Zusatz einer Komponente zu binären, im Schmelzfluss dissoziierten Verbindungen bestimmten E. H. Riesenfeld und C. Milchsack (ZS. f. anorg. Ch., Bd. 85, p. 401—429) den Dissoziationsgrad einiger Salzhydrate:

$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	\rightleftharpoons	$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} + 3\text{H}_2\text{O}$: 11 %	Dissoz. Grad
$\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	\rightleftharpoons	$\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} + 3\text{H}_2\text{O}$: 9 „ „ „	„
$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	\rightleftharpoons	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} + 3\text{H}_2\text{O}$: 19 „ „ „	„
$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	\rightleftharpoons	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} + 3\text{H}_2\text{O}$: 13 „ „ „	„
$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	\rightleftharpoons	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} + 3\text{H}_2\text{O}$: 8 „ „ „	„
$\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	\rightleftharpoons	$\text{CaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$: 14 „ „ „	„

Seine Untersuchungen über die Keto-Enol-Tautomerie setzt Kurt Hans Meyer (Ber., Bd. 47, p. 826—832) fort. Im grossen ganzen sind die Gleichgewichtskonstanten der verschiedenen Desmotropen in den verschiedenen Lösungsmitteln einander proportional. Man kann sämtliche Gleichgewichtskonstanten als Produkte von zwei Faktoren auffassen einen Faktor, der für die gelöste Substanz, und einen Faktor, der für das Lösungsmittel charakteristisch ist. Ersteren bezeichnet Verf. als Enolkonstante E, letzteren als desmotrope Konstante des Lösungsmittels L, so dass die Beziehung

$$\frac{\text{Konc. Enol}}{\text{Konc. Keton}} = K = E L.$$

gilt. Setzt man E für Acetessigester = 1, so ergibt sich für:

Benzoylessigsäuremethylester	2,3
Benzoylessigsäureäthylester	2,6
Äthylidibenzoylmethan	80,0
Äthylacetone	33,0
Benzoylacetone	120,0
Dibenzoylmethan	350,0
Acethylcampher	8,0
Benzoylcampher	12,0
Acetessigsäures Anilin	1,4

Mit F. Willson zeigt Verf. (ibid. 47, p. 832—837), dass mit steigender Temperatur in allen untersuchten Fällen die Ketonbildung begünstigt wird. Aus dem Temperaturkoeffizienten der Gleichgewichtskonstante werden die Umwandlungswärmen berechnet. Karl Schaum und K. Schaeling (Chem.-Ztg., Bd. 38, p. 257—258) zeigen mittelst Refraktions- und Zähig-

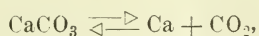
keitsmessungen die Verschiedenheit der Schmelzflüsse der stabilen und instabilen polymorphen Modifikationen von Benzophenon. Der Dimorphismus des Benzophenons, beruht also auf chemischer Isomerie. Das gleiche konnten Verf. bei den beiden Modifikationen des p-Tolylphenylketons und den beiden Zimtsäuren nachweisen. Verff. schlagen vor, solche Isomeriefälle als kryptochemische Polymorphie zu bezeichnen.

2. Heterogenes Gleichgewicht in kondensierten Systemen.

Aus der bekannten Ungleichung $dp \cdot dV - dT \cdot dS < 0$ leitet E. Ariès (C. r., Bd. 157, p. 1074–1077) das Gesetz der Gleichgewichtsverschiebung in folgender Form ab: Wird eine Elementartransformation bei konstantem Druck ausgeführt, so verlaufen alle chemischen Reaktionen bei einer Druckerhöhung so, dass die grösstmögliche Volumverminderung, d. h. die grösste Kondensation des Stoffes, eintritt. Wird eine Elementartransformation bei konstantem Drucke ausgeführt, so verlaufen alle chemischen Reaktionen bei einer Temperaturerhöhung in dem Sinne, dass die grösstmögliche Wärmemenge verbraucht wird. Sie sind alle endotherm. A. Boutarie (Journ. chim. phys., Bd. 11, p. 638–649) sucht die Gleichung

$$A - U = T \frac{dA}{dt},$$

in der U die bei einer Reaktion auftretende Änderung der Gesamtenergie, A das Maximum der als Arbeit zu gewinnenden Energie und T die absolute Temperatur des Vorganges bedeuten, in exakter Weise abzuleiten. A. Thiel weist in einem Vortrage (Ges. f. Bef. d. gesamt. Nat.-Wiss., 7. XI. 1913, Marburg) darauf hin, dass die Widersprüche zwischen Massenwirkungsgesetz und Phasenlehre einerseits und Molekulartheorie andererseits, wie etwa im Systeme



bei Natriumammoniumracemat u. a. m. nur scheinbare sind. Jean Timmermanns (Bull. Acad. roy. belg. Class des scien., p. 810–830, 1913) hat zur Untersuchung heterogener Gleichgewichte statt der thermoanalytischen Methode, bei der die Änderung der Temperatur des vorher erhitzten Systems bei konstantem Druck mit der Zeit bestimmt wird, eine piezometrische Methode ausgearbeitet, bei der bei konstanter Temperatur die Änderung des Druckes mit der Zeit bestimmt wird. Bei Einstoffsystemen erhält man für den festen und für den flüssigen Zustand je eine kontinuierliche Kurve. Koexistieren die feste und die flüssige Phase, so bleibt die p,t-Kurve horizontal. Verf. gibt verschiedene Formen dieser Kurve graphisch wieder und bespricht die Fälle, in denen das Schmelzen mit einer Volumvermehrung oder Verminderung verknüpft ist, wie bei Benzol oder bei Wasser, und erörtert die Komplikationen beim Auftreten von polymorphen Formen. Bei Zweistoffsystemen untersucht Verf. die Fälle, in denen die Bestandteile in reinem Zustande unter Volumvermehrung oder Verminderung auskrystallisieren, oder in denen sie eine konstante Reihe von Mischkrystallen bilden. R. Nasini und N. Bresciani (Journ. chim. phys., Bd. 11, p. 782–800) haben die von Moerschini (Gazz. chim. ital., Bd. 30, I p. 339) beschriebene Erscheinung, dass beim Abkühlen einer Reihe überschmolzener Substanzen die Abkühlungsgeschwindigkeit in der Nähe des Schmelzpunktes sich verlangsamt, näher untersucht.

Ausser der gewöhnlichen Methode verwenden Verff. eine Differentialmethode, die die Singularität an einzelnen Stellen des Abkühlungsintervalles deutlich hervortreten lässt. Bei den Substanzen, die eine verlangsamte Geschwindigkeit der Abkühlung in der Nähe des Schmelzpunktes zeigen (wie Anthol, essigsaures Thymol), ergeben die Volumänderungen beim Abkühlen bei pyknometrischer Verfolgung keine Singularität in der Nähe des Schmelzpunktes. Wohl aber ist mit dem Effekt regelmässig ein Maximum der spezifischen Wärme verbunden, während das Umgekehrte nicht gilt. Desgleichen ist ein abnormer Temperaturkoeffizient der Oberflächenspannung zu beobachten*). Bezüglich der Differenzierung des Quadrupelpunktes in binären Systemen kommt F. E. C. Scheffer (ZS. f. phys. Chem., Bd. 84. p. 707—727) zu folgender Regel: Der Raum zwischen zwei stabilen Dreiphasenkurventeilen, welcher in der *pt*-Projektion keine metastabile Verlängerung von Dreiphasenkurven in sich fasst, umfasst die Koexistenz von Phasen von aufeinanderfolgender Zusammensetzung. Man kann dies auch folgendermassen ausdrücken: Ordnet man die Phasen nach ihren Konzentrationswerten der Reihe nach 1, 2, 3 und 4, dann liegt der Winkel der Dreiphasenkurven ohne metastabile Verlängerung zwischen der Dreiphasenlinie $1 + 2 + 3$ und $2 + 3 + 4$. Man kann also aus dieser Regel erkennen, welche Quadrupelpunkte möglich und welche unmöglich sind.

2 a. Unäre Systeme.

Von speziell unäre Systeme betreffenden Beispielen seien zunächst die Arbeiten von R. Müller und G. Tammann erwähnt. Nach A. H. Rich. Müller (ZS. f. phys. Ch., Bd. 86, p. 177—242) ist eine instabile Form total und nicht partiell instabil, wenn das Volumen der instabilen Form grösser als das der zugehörigen stabilen Form ist, oder wenn ihre Volumänderung beim Schmelzen kleiner ist als die der stabilen Form und dieselbe Beziehung für die Schmelzwärme gilt. Verf. untersuchte in dieser Hinsicht folgende verschiedene, als polymer bekannte Stoffe, wie 4-Brom-1, 2-Dinitrobenzol, Phthalid, Acetamid, Monochloressigsäure, Natriumthiosulfatpentahydrat, α - β -Dibrompropionsäure, β -aminocrotonsaures Äthyl, Erythrit, Glykolsäure Nitro-p-acetoluidin, m-Chlornitrobenzol, m-Bromnitrobenzol, m-Dinitrobenzol, 4-Chlor-1,2-Dinitrobenzol, 4-Chlor-1,3-Dinitrobenzol, p-Nitrotoluol, p-Jod- und p-Brom-Toluol, o-Nitrotoluol, o-Quecksilberditolyl, Acetanilin, Benamid, α -Nitronaphthalin, Triphenylmethan, Thiosinamin, Vanelin, Diazoamidobenzol, o-, m- und p-Nitrobenzoesäure, Schwefelharnstoff Äthylharnstoff, Methylharnstoff. Bei Thymol, Phthalsäure, Phthalsäureanhydrid, Dichloracetamid, Amidoazobenzol, p-Azotoluidin und p-Dichlorbenzol wurde nur eine Form beobachtet. Bei Salicylsäure ist die instabile Form infolge Umwandlung in die stabile nur einen Augenblick sichtbar. Eine total instabile Form besitzt ferner Menthol, während Methylenjodid eine partielle instabile Form hat. Durch Bestimmung der kapillaren Steighöhe bei verschiedenen Temperaturen stellte Verf. fest, dass die untersuchten Stoffe fast alle assoziiert sind. Eine Ausnahme machen nur das wenig assoziierte amidocrotonsaure

*) Irrtümlich wurde im letzten Berichte im Referat über diese auch (Gazz. chim. ital., Bd. 43, IV, p. 281) erschienene Arbeit davon gesprochen, dass keine Singularität in der Nähe des Schmelzpunktes auftrate, was hiermit richtiggestellt sei.

Äthyl und das nicht assoziierte Thymol, p-Jodtoluol und p-Bromtoluol. Verf. untersuchte auch das spontane Krystallisationsvermögen der stabilen und instabilen Formen und bestätigt hierbei die von Tammann gemachte Beobachtung, dass sich aus einer Schmelze bei einer bestimmten Temperatur gleichzeitig mehrere Formen abscheiden können. Bei steigender Unterkühlung wächst die Zahl der Krystallisationszentren, wobei in einigen Fällen ein Maximum zu konstatieren war. In den meisten Fällen jedoch war die Zahl der Krystallisationszentren so gross, dass der Stoff nicht als Glas erhalten werden konnte. Auch das spontane Umwandlungsvermögen wächst mit sinkender Temperatur gleichfalls an.

Hier konnte ebenfalls in einigen Fällen ein Maximum beobachtet werden, das jedoch meist bis -80° noch nicht erreicht wurde. Viele der untersuchten Stoffe besitzen eine abnorme Temperaturabhängigkeit der Krystallisationsgeschwindigkeit; dies ist besonders bei stärker assoziierten Stoffen der Fall. Diese Abnormität liegt darin, dass in Unterkühlungsgebieten, in denen die Krystallisationsgeschwindigkeit nach Tammann von der Temperatur unabhängig sein sollte, bei weiterer Unterkühlung die Krystallisationsgeschwindigkeit noch ansteigt. Bei ein und demselben Stoff ist das Anwachsen der Krystallisationsgeschwindigkeit der einzelnen Formen um so grösser, je grösser die Krystallisationsgeschwindigkeit der betreffenden Form ist. Die Umwandlungsgeschwindigkeit der einzelnen Formen zeigt bezüglich ihrer Temperaturabhängigkeit drei Gebiete. In dem ersten Gebiet, das einige Grade unter dem Schmelzpunkt liegt, sind die Beobachtungen unregelmässig, indem infolge der freiwerdenden Umwandlungswärme der Krystallfaden zerreisst. Auf dieses Gebiet folgt ein Gebiet, in welchem die Umwandlungsgeschwindigkeit von der Unterkühlung unabhängig ist. Dieses Gebiet erstreckt sich über ein grösseres Temperaturintervall nur dann, wenn die Umwandlungswärme gross ist, wie es z. B. bei Phtalid der Fall ist. Im dritten Gebiet fällt die Umwandlungsgeschwindigkeit mit sinkender Temperatur ab. Ist $r_p M$ die molekulare Schmelzwärme, T_s die Schmelztemperatur, $\Delta\alpha$ die Änderung der Molekularkonzentration in Bruchteilen des Grammois und W die Wärme, die bei Umsatz eines Grammois frei oder gebunden wird, so lässt sich nach G. Tammann (ZS. f. phys. Ch., Bd. 85, p. 273) die Beziehung

$$\frac{r_p M}{T_s} \pm \frac{\Delta\alpha \cdot W}{T_s} = 10 - 16 \text{ cal}$$

ableiten. Sowohl bei normalen Flüssigkeiten, bei denen das Molekulargewicht sich bei der Krystallisation nicht ändert, ist $\Delta\alpha = 0$. In diesem Falle sowie für assoziierte Flüssigkeiten, bei denen $W = 0$ ist, lässt sich das Molekulargewicht des Krystallmoleküls annähernd nach der Formel $M = 13,0 T_s$ berechnen. G. Tammann (ZS. f. phys. Chem., Bd. 87, p. 357—365) führt nun aus, dass diese Bestimmung des Molekulargewichts gestattet zu untersuchen, ob bei i-Krystallen Racemie oder Pseudoracemie vorliegt, sowie ob die dem Maximum oder Minimum der Schmelzkurve einer Mischkrystallreihe entsprechende Krystallart ein Mischkrystall oder eine Verbindung ist. Sind die flüssigen d- und l-Körper normal, gelten dann für

die auf 1 g bezogene Entropieänderungen $\frac{r_p}{T}$ folgende Beziehungen: Hat die Mischungswärme der d- und l-Schmelzen einen merklichen Wert, ist $\Delta\alpha = 0$; ist dieser unmerklich, ist $W = 0$. In diesen beiden Fällen hätte

die Entropieänderung für den i-Körper nahezu den halben Wert, den die d- oder l-Form hat. Bei Pseudoracemie und vollständiger Dissoziation der i-Moleküle in festem und flüssigem Zustande ist $\Delta\alpha = 0$ und die Entropie an der inaktiven Mischung ist nahezu gleich der der d- bzw. l-Körper. Besteht Isomerie, so werden die Werte sich noch mehr nähern und schliesslich zusammenfallen, auch wenn die inneren Arbeiten beim Schmelzvorgang gleich sind. Schmelzen die i-Krystalle unter Dissoziation, so wird, falls hierbei Wärme frei wird, die Entropieänderung der d- oder l-Körper grösser sein als die doppelte Entropieänderung der i-Körper; wird Wärme gebunden, ist sie kleiner. Racemisation tritt ein, wenn bei der Mischung der Komponenten Wärmeentwicklung auftritt. Wenn bei Pseudoracemie eine erhebliche Menge von i-Molekülen in der Schmelze existieren sollte und ihre Menge in den Krystallen gering ist, so würde für die Wärmeentwicklung bei Dissoziation der i-Moleküle die Entropieänderung des i-Körpers kleiner, bei Wärmebindung grösser, als die des d- oder l-Körpers sein. Im ersten Falle müsste die Mischungswärme der d- und l-Schmelzen merklich negativ und im zweiten merklich positive Werte haben. Die $\frac{r_p}{T}$ -Werte von d-, l- und i-Carvoxim ergaben sich als praktisch gleich. Verf. schliesst daraus, dass i-Carvoxim ein Mischkristall, isomorph mit d- bzw. l-Carvoxim ist. Die $\frac{r_p}{T}$ -Werte bei i-Traubensäuredimethylester sind grösser als von d-Weinsäuredimethylester. A. H. W. Aten (ZS. f. phys. Ch., Bd. 86, p. 1–37) untersuchte das Gleichgewicht



in dem die besonders gekennzeichnete Art S_α sich in erhitztem und schnell gekühltem Schwefel vorfindet und beim Aufbewahren in S_μ verwandelt wird, bei verschiedenen Versuchsbedingungen. Die Annahme Tammanns der Existenz von vier neuen Eisarten (cf. diese Fortschr., Bd. IX, p. 159, 1914) drei neuer Arten der Gruppe des gewöhnlichen Eises I und einer neuen Varietät des Eises III scheint P. B. Bridgmann (ZS. f. phys. Chem., Bd. 86, p. 513–524) nicht zutreffend. Gegen die Annahme von Smits (ZS. f. phys. Ch., Bd. 84, p. 385), dass bei hoher Temperatur die Mischungslücke zwischen gelbem und rotem Quecksilberjodid verschwindet, macht M. Hasselblatt (ibid., Bd. 86, p. 61–64) geltend, dass das nur dann eintreten könne, wenn beide polymorphe Modifikationen dasselbe Raungitter besitzen, was aber im Falle von Quecksilberjodid nicht zutrifft, da die rote Form tetragonal, die gelbe rhombisch ist. Th. Estreicher (ZS. f. phys. Ch., Bd. 85, p. 432 bis 434) bestimmte die Schmelztemperatur des festen Sauerstoffs:

Temp.	Druck
– 219,1	1,12 mm
– 219,9	0,87 „
– 221,8	0,46 „

so dass der Tripelpunkt des Sauerstoffs bei 1,1 Druck und – 219° liegen dürfte. Bei – 227° liegt ein Umwandlungspunkt des festen Sauerstoffs vor; die Umwandlungswärme der beiden Modifikationen dürfte sehr gering sein (kleiner als die der beiden Schwefelmodifikationen. H. v. Siemens (Ann. d. Phys. (4), Bd. 42, p. 871–777) gibt Fixpunkte (Punkte nonvarianten Gleichgewichtes) an für die Thermometrie bei tiefen Temperaturen:

Sublimationspunkt von	CO ₂	194,65 ⁰	abs.
Schmelzpunkt	„	CS ₂	160,93 ⁰ „
Siedepunkt	„	O ₂	90,10 ⁰ „
„	„	N ₂	77,25 ⁰ „
Schmelzpunkt	„	N ₂	63,17 ⁰ „

Zahlreiche Arbeiten liegen vor betreffend die Bestimmung der Gleichgewichtstemperatur fest-flüssig von Salzen bzw. Oxyden, von denen die wichtigsten erwähnt seien.

E. Korreng (N. Jahrb. f. Min., Bgbd. 37, p. 51—123) bestimmt solche einiger Chloride:

CuCl ₂	425 ⁰	PbCl ₂	500 ⁰
CaCl ₂	782 ⁰	CdCl ₂	578 ⁰
LiCl	609 ⁰	TeCl	435 ⁰
MgCl ₂	718 ⁰	SnCl	241 ⁰
SrCl ₂	872 ⁰	BaCl ₂ β	962 ⁰
NaCl	800 ⁰	BaClβ $\overleftarrow{\triangle}$ BaClα =	925 ⁰
ZnCl ₂	775 ⁰			

H. Müller (N. Jahrb. f. Min., Bgbd. 30, p. 1—54 und ZS. f. Kryst., Bd. 53, p. 511—514) die einiger Sulfate:

	festflüssig	α rhombisch $\overleftarrow{\triangle}$ β hexagonal
K ₂ SO ₄ 1057 ⁰ 580 ⁰
RbSO ₄ 1051 ⁰ 649 ⁰
CsSO ₄ 995 ⁰ 660 ⁰
SiSO ₄ 843 ⁰ 572 ⁰

C. W. Kanolt (Journ. Franklin. Inst., Bd. 176, p. 587—588) die einzelner Oxyde:

MgO 2800 ⁰ ± 13 ⁰	CaO 2572 ⁰ ± 3 ⁰
Al ₂ O ₃ 2050 ⁰ ± 4 ⁰	Cr ₃ O ₃ 1990 ⁰ ± 6 ⁰

Nach G. Calcagni und D. Marotta (Atti R. Accad. dei Linc., Roma (5), Bd. 22 II, 373—379) liegt CdSO₄ in zwei polymorphen Modifikationen vor, die bei 820⁰ unter bestimmter Wärmeentwicklung sich gegenseitig umwandeln. Die enantiotrope Umwandlung von BaCl₂ monoklin $\overleftarrow{\triangle}$ BaCl₂ einfachbrechend, liegt nach Hans Gemsky (N. Jahrb. d. Min., Bgbd. 36, p. 513 bis 559) bei 930⁰. Ausser anderen einschlägigen Arbeiten auf anorganischem Gebiete*) liegen auch solche aus dem Gebiete organischer Stoffe vor**).

2b. Binäre Systeme einschliesslich der Systeme, deren eine Komponente H₂O ist, ausgenommen Systeme je zweier Metalle (cf. Metallographie).

Bei den Berichten über spezielle binäre Systeme mögen zunächst Arbeiten über Gleichgewichtsverhältnisse aller jener Systeme, deren eine

*) Untersuchungen von L. Stamm (Ber., Bd. 46, p. 3447—3513) über die Modifikationen des Phosphors; die Sublimationstemperatur einer Reihe von Antimon-, Schwefel- und Selenmineralien ermittelte J. Joly (Phil. Mag. [6], Bd. 27, p. 1—14); den Schmelzpunkt des Arsens R. Gaubouw (C. r., Bd. 158, p. 121—122 zu 817⁰).

**) Die Erstarrungspunkte zahlreicher organischer Substanzen bestimmte Jean Timmermanns (Bull. Soc. Chim. Belg., Bd. 27, p. 334—343), die polymorphen Umänderungserscheinungen des Camphers untersuchte Fred Wallerant (C. r., Bd. 158, p. 597—598).

Komponente Wasser ist, Erwähnung finden. Was die Löslichkeit von Gasen anlangt, sind die Versuche von Alexander Findlay und Owen Rhys-Howell (Journ. Chem. Soc. Lond.), Bd. 105, p. 291—298) zu nennen, nach denen die Löslichkeitskurve von Stickoxydul N_2O bei Zusatz von verschiedenen Kolloiden im Intervall 250—1400 mm ein Minimum zeigt. Suspendierte Kieselsäure hat kaum einen Einfluss, suspendierte Kohle erhöht die Löslichkeit bei steigenden Drucken etwas*). Die Löslichkeit der Nitrite hat Marcel Oswald (Ann. Chim. et Phys. (9), Bd. 1, p. 32—112) untersucht. 100 Teile H_2O lösen Teile:

Temp. °	KNO_3	$NaNO_2$	$LiNO_2 \cdot H_2O$	$Sr(NO_3)_2 \cdot H_2O$	$Ba(NO_3)_2 \cdot H_2O$
0	281	73	125	58,9	63,5
10	291	78	156	67,6	69,5
20	302	84	189	75,5	79,5
30	313	91,5	242	84	93
40	325	98,5	316	94	113
50	337,5	107,6	459	105	136
60	351	116	—	116	170
70	365	125,5	—	130	202
80	380	136	—	145	254
90	396	147	—	162	331
100	413	160,5	—	182	461
110	432	178	—	—	765
120	451	198,5	—	—	
130	473	—	—	—	
Siedep. d. ges. Lösung bei	132°	128°	—	112,5°	Schmelzp. des Hydrates bei 184°

Die Löslichkeit von $K_2C_2O_4$ (g in 100 g Lösung) untersuchten H. Hartley, J. Draymann, Ch. Archibald Vlie and und Rob. Bourdillon (Journ. Chem. Soc. Lond., Bd. 103, p. 1747—1751). Es ergab sich:

Temperatur	0,02°	5,05°	9,84°	20,05°	25,15°	29,98°
Gramm Salz in 100 g Lösung	20,30	21,78	23,08	25,85	27,37	28,36**)

Die Löslichkeitsisothermen von d-Alanin und des racemischen d-l Alanins bei 0°, 17° und 30° haben G. Pellini und A. Coppola (Atti R. Accad. des Linc., Roma (5), Bd. 23 I, p. 144—159) untersucht. Aus dem Löslichkeits-Druck-Temperaturdiagramm ergibt sich, dass hier ein Fall realisiert ist, bei dem der Temperaturkoeffizient der Löslichkeit bei der Racemverbindung grösser ist, als bei der aktiven Verbindung. Die relative Löslichkeit von Dextrin steigt nach Untersuchungen von W. R. Lewis (Journ. of Ind. and Engin. Chem., Bd. 6, p. 308—309) so stark mit der Menge des Lösungsmittels an, dass man bei der graphischen Darstellung des Löslichkeitsverhältnisses plötzlich ein ziemlich scharfes Umknicken der Lösungskurve erhält. Die Löslichkeit von Alkalihalogeniden in Methyl-Äthyl-Propyl- und Isoamylalkohol untersuchten W. E. St. Turner und Creilyn Colgrave Bisset

*) Die Löslichkeit von Luftsauerstoff in Wasser hat Tor Carlson (ZS. f. angew. Ch., Bd. 26, p. 713—714) bestimmt.

**) Die Löslichkeit einer Reihe von Kupfersalzen und die auftretenden Bodenkörper untersuchte Alexander Naumann (Ber., Bd. 47, p. 247—256).

(Journ. Chem. Soc. Lond., Bd. 103, p. 1904—1910). In den meisten Fällen liegt das „analkoholische Salz“ als Bodenkörper vor. Nur unter $17,4^{\circ}$ ist $\text{LiCl} \cdot 4\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$, unter $1,5\text{--}16^{\circ}$ $\text{NaJ} \cdot 3\text{CH}_3\text{O}$ und bei 25° $\text{LiJ} \cdot 4\text{C}_3\text{H}_7\text{O}$ der Bodenkörper. Die Versuchsergebnisse des Verf. geben die folgenden Tabellen wieder:

Temperatur $^{\circ}$	0	5	10	15	60
LiCl in 100 g Äthylalkohol :	14,42	15,04	16,77	18,79	20,31
Temperatur $^{\circ}$	20	30	40	50	60
LiCl in 100 g Äthylalkohol :	24,28	25,10	25,38	24,40	23,46

Bei 25° sind gelöst in:	Methylalkohol	Äthylalkohol	Propylalkohol	Isomylalkohol
von LiCl	42,36	24,83	16,22	9,03
„ LiJ	343,4	220,8	47,52	112,5
„ NaCl	1,31	0,065	0,012	0,002
„ NeJ	90,35	46,02	28,22	16,30
„ KCl	0,53	0,022	0,004	0,0008
„ KBr	2,17	0,142	0,035	0,003
„ KJ	18,04	2,16	0,43	0,098
„ RbCl	1,41	0,078	0,015	0,0025

Die Löslichkeit von Jod, Benzoesäure, Phenyllessigsäure, Phenylpropionsäure, Zimtsäure und Salicylsäure in chlorierten Kohlenwasserstoffen untersuchten W. Herz und W. Rathmann (ZS. f. Elekt. Bd 19, p. 887 bis 888). Der weniger chlorierte Kohlenwasserstoff besitzt im allgemeinen das grössere Lösungsvermögen. Der Eintritt von Hydroxylgruppen in das Molekül des gelösten Stoffes vermindert seine Löslichkeit beträchtlich. In Lösungsmittelgemischen folgt die Löslichkeit der Mischungsregel*). Was die binären Systeme anlangt, bei denen zwei flüssige Schichten auftreten, so hat Fritz Friedrichs (ZS. f. anorg. Ch., Bd. 84, p. 373—400 und Journ. Am. Chem. Soc. Bd 35, p. 1866—1883) die kritischen Erscheinungen in solchen binären Systemen systematisiert: Im Falle unbegrenzter Mischbarkeit im flüssigen Zustande kann die Löslichkeitskurve in ihrem ganzen Verlaufe unterhalb der kritischen Kurve liegen. Beispiele für dieses Verhalten sind: die Systeme von Ammoniak mit Jod, Wasser, NaBr, Natriumazid, KJ, KCNS, NH_4Br , NH_4J , AgCN und von SO_2 mit J und S. Oder es kann die Löslichkeit des Systems so gering sein, dass die Löslichkeitskurve mit der kritischen Kurve zum Schnitte kommt. Zeigen jedoch die beiden Komponenten in flüssigem Zustande beschränkte Mischbarkeit, so tritt ausser der Löslichkeitskurve und der kritischen Kurve noch eine Entmischungskurve auf. Es kann in diesem Falle das von der heterogenen Flüssigkeitskurve eingeschlossene Entmischungsgebiet vollständig im Gebiet der verdünnten Lösung liegen, wird also weder von der Löslichkeits- noch von der kritischen Kurve geschnitten, beide Mischungspunkte bleiben also stabil. Wird das Entmischungsgebiet jedoch nur durch die Löslichkeitskurve geschnitten, dass der maximale Mischungspunkt stabil bleibt, kann der Schnitt asymmetrisch sein (wofür kein Beispiel bekannt ist) oder symmetrisch, wie es der Fall ist beim System p-Toluidin-Wasser. Hierher gehören auch die

*) J. D. Pilcher (Am. Journ. Pharm., Bd. 86, p. 149—150) berichtet über die Löslichkeit von Phenol in Kohlenwasserstoffen.

Systeme Äther—Ammoniak, Schwefeldioxyd—Wasser—Schwefeloxyd—Schwefelsäure. Beispiele für den Fall, dass das Entmischungsgebiet nur von der kritischen Kurve geschnitten wird, und der minimale Mischungspunkt stabil bleibt, sind die Systeme NH_3 mit S_n , NH_4Cl , Ammoniumazid, Hydroxylaminchlorhydrat, Hydrazinchlorhydrat, $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Pt}(\text{NO}_3)_2$, SnCl_2 , AgBr , AgNO_3 , Silberazid und SO_2 mit NH_3 , J , NH_4 , SCN und KJ . Wird das Entmischungsgebiet sowohl von der Löslichkeits- als auch der kritischen Kurve geschnitten, sind folgende vier Fälle zu unterscheiden:

- Die Schnittlinien liegen auf beiden Seiten der Temperatur maximaler Erstarrung,
- sie liegen oberhalb,
- sie liegen unterhalb der Entmischungsmaxima,
- der Schnitt ist asymmetrisch, und der minimale Mischungspunkt bleibt stabil.

Hierher gehören die Systeme NH_3 — $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ bzw. AgCl und SO_2 —Ammoniumazid im besonderen zu d) NH_3 — $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ und SO_2 — NH_4Br bzw. KJ . Schliesslich kann die Löslichkeitskurve mit der kritischen Kurve zum Schnitt kommen und das ganze Entmischungsgebiet metastabil werden. Die gegenseitige Löslichkeit von Essigsäureäthylester und Wasser bestimmte R. W. Merriam (Journ. Chem. Soc. Lond., Bd. 103, p. 1774—1789). Die Zusammensetzung der beiden flüssigen Schichten bei verschiedenen Temperaturen ist die folgende:

Temperatur	Gramm Wasser in 100 g Ester	Gramm Ester in 100 g Wasser
0	2,34	11,21
5	2,50	10,38
10	2,68	9,67
15	2,87	9,05
20	3,07	8,53
25	3,30	8,08
30	3,54	7,71
35	3,80	7,37
40	4,08	7,10
50	4,67	—
60	5,29	—

Die gegenseitige Löslichkeit von Ameisensäure und Benzol bestimmte A. James Ewins (Journ. Chem. Soc. Lond., Bd. 105, p. 350—364). Den Ameisensäuregehalt der Mischung in Abhängigkeit von der Temperatur gibt folgende Tabelle wieder:

% Ameisensäure	9,2	11,8	14,2	17,5	19,7	22,2	25,1
Temperatur	21,0	31,9	44,2	51,4	56,0	59,9	64,2
% Ameisensäure	31,3	36,9	43,0	48,9*	54,2	64,5	89,8
Temperatur	70,1	72,5	73,2	73,2*	73,4(?)	70,2	3,8

Das System Äther-Wasser untersuchte F. E. C. Scheffer (ZS. f. phys. Ch., Bd. 84, p. 728—733) als vermutliches Beispiel eines binären Systems, in dem beim Dreiphasengleichgewicht die Konzentration der Dampfphase zwischen

*) Krit. Lösungspunkt.

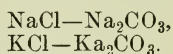
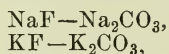
der der koexistierenden flüssigen liegt. Es werden Dampfdruckbestimmungen mitgeteilt zur Bestimmung der kritischen Linie zwischen dem kritischen Punkt des Äthers und dem kritischen Endpunkt. Zahlreiche Arbeiten liegen vor, betreffend die Zustandsdiagramme je zweier Salze. Von Systemen, deren beide Komponenten Chloride sind, sei zunächst der Arbeit von Herring gedacht, der die binären Systeme aus Cuprochlorid bzw. Thallochlorid einerseits, aus den Chloriden von Li, K, Na bzw. Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Cd, Sn und Pb andererseits untersuchte (N. Jahrb. f. Min., Bigbd. 37, p. 51—123). Es ergaben sich die folgenden Resultate:

1. Cu_2Cl_2 —LiCl Verb. $2\text{CuCl} \cdot \text{LiCl}$ vom Smp. 415° . Gleichzeitig tritt Reihe von Mischkrystallen auf.
2. Cu_2Cl_2 —KCl Verb. $\text{CuCl} \cdot \text{KCl}$ mit einem Umwandlp. bei 244° .
3. Cu_2Cl_2 —NaCl Keine Verb., nur ein einfaches Eutektikum.
4. $\text{TiCl} \cdot \text{MgCl}_2$ Verb. $\text{TiCl} \cdot 2\text{MgCl}_2$ mit einem Umwp. bei 499° .
5. $\text{TiCl} \cdot \text{CaCl}_2$ Verb. $\text{TiCl} \cdot \text{CaCl}_2$ vom Smp. bei 683° .
6. $\text{TiCl} \cdot \text{SrCl}_2$ Verb. $\text{TiCl} \cdot \text{SrCl}_2$ mit einem Umwp. bei 569° .
7. $\text{TiCl} \cdot \text{ZnCl}_2$ Verb. $2\text{TiCl} \cdot \text{ZnCl}_2$ vom Smp. 352° und Verb. $\text{TiCl} \cdot 2\text{ZnCl}_2$ vom Smp. 226° . Gleichzeitig tritt in dem System Mischkrystallbildung ein.
8. $\text{TiCl} \cdot \text{CdCl}_2$ Verb. $\text{TiCl} \cdot \text{CdCl}_2$ vom Smp. 346° .
9. $\text{TiCl} \cdot \text{SnCl}_2$ Verb. $3\text{TiCl} \cdot \text{SnCl}_2$ vom Smp. 310° und Verb. $\text{TiCl} \cdot \text{SnCl}_2$ vom Smp. 244° .
10. $\text{TiCl} \cdot \text{PbCl}_2$ Verb. $3\text{TiCl} \cdot \text{PbCl}_2$ vom Smp. 407° und Verb. $\text{TiCl} \cdot 2\text{PbCl}_2$ vom Smp. 435° .
11. $\text{TiCl} \cdot \text{BaCl}_2$ Keine Verb., sondern nur ein einfaches Eutektikum.

Nach Hans Gemsky (N. Jahrb. f. Min., Bigbd. 36, p. 513—559) bilden BaCl_2 und KCl eine kongruent schmelzende Verbindung. $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{KCl}$, BaCl_2 und NaCl liefern ein einfaches Eutektikum und KCl und NaCl eine kontinuierliche Reihe von Mischkrystallen. Nach C. Sandonnini und G. Scarpa (Atti R. Accad. dei Linc., Roma (5), Bd. 22 II, p. 517—524) geben LiBr und LiJ, NaBr mit den Silbersalzen von gleichem Anion Mischkrystalle verschiedener Typen. NaJ gibt mit AgJ ein einfaches Eutektikum. Derselbe Autor bespricht zusammenfassend (Gazz. chim. ital., Bd. 44 I, p. 290—386) die gewonnenen Versuchsergebnisse bei der thermischen Analyse der binären Gemische von Chloriden ein- und zweiwertiger Metalle. Nach E. Quercigh (Atti R. Accad. dei Linc., Roma (15), Bd. 23 I, p. 446—453) scheidet sich aus Schmelzen von CuJ (vom Schmelzpunkt 602°) und AgJ (vom Schmelzpunkt 557°) eine kontinuierliche Reihe von Mischkrystallen aus, die bei tiefer Temperatur eine Entmischungsercheinung erleiden. Die Existenz einer Verbindung $4\text{AgJ} \cdot \text{CuJ}$, wie sie dem Miserit entspricht, liegt nicht vor. Nach W. Schäfer (N. Jahrb. f. Min., Bd. I, p. 15—23, 1914) sind CaCl_2 und BaCl_2 im festen Zustand nicht mischbar, bilden jedoch ein durch einen Umwandlungspunkt charakterisiertes reguläres Doppelsalz der Zusammensetzung $\text{CaCl}_2 \cdot \text{BaCl}_2$ — CaCl_2 und SrCl_2 bilden eine Reihe von Mischkrystallen nach Typus III. Das Minimum liegt bei 658° bei 66 Mol.-Prozent CaCl_2 .

Wolters (N. Jahrb. f. Min., Bigbd. 30, p. 55—96) untersucht die binären Systeme NaCl — Na_2SO_4 und NaCl —NaF. Die beiden Systeme liefern nur eutektische Punkte bei 54 bzw. 65,5 Mol.-Prozent NaCl und 624° bzw. 678° . Im System Na_2SO_4 —NaF liegt ein äquimolares Doppelsalz vom Schmelzpunkt 781° vor, das zwei polymorphe Modifikationen aufweist, deren Umwandlungspunkt bei 105° liegt. Das Eutektikum zwischen Na_2SO_4

und dem Doppelsalz liegt bei 743° und 30 Mol.-Prozent NaF, das zwischen Doppelsalz und NaF bei 733° und 61 Mol.-Prozent NaF. Die binären Systeme



untersuchte M. Amadori (Atti R. Accad. dei Linc., Roma (5), Bd. 22 II, 366—372). Nur im System $\text{KF—K}_2\text{CO}_3$ liegt eine äquimolare Verbindung vor, während die übrigen drei Systeme nur einfache Eutektika zeigen. Die binären Systeme aus den Silberhalogeniden einerseits, Silbernitrat andererseits untersuchte G. Scarpa (Atti R. Accad. dei Linc., Roma (5), Bd. 22 II, p. 452—459). AgNO_3 und AgCl geben ein einfaches Eutektikum bei 160° mit 75 Mol.-Prozent AgNO_3 . Die eutektischen Haltpunkte sind nur bis Mischungen bis zu 90 Molprozent AgNO_3 zu bemerken. Dies und der Umstand, dass der Umwandlungspunkt des AgNO_3 von 155° bei Zusatz von AgCl auf 85° sinkt, deutet auf die Bildung fester Lösung hin.

Das Eutektikum im System AgBr—AgNO_3 liegt bei 155° und 75 Mol.-Prozent AgNO_3 . Doch liegt hier eine durch einen Umwandlungspunkt ausgezeichnete Verbindung vor. Auch AgBr ist in AgNO_3 löslich, worauf unter anderem der Umstand hindeutet, dass der Umwandlungspunkt von AgNO_3 durch Zusatz von 2,5 Mol. AgBr bis auf 80° herabgemindert wird. Im System $\text{AgNO}_3\text{—AgJ}$ liegt die Verbindung $3\text{AgNO}_3 \cdot 2\text{AgJ}$ vor, die mit AgJ bei 45 Molprozent AgNO_3 bei 80° ein Eutektikum bildet. Die Verbindung bildet mit AgJ Mischkristalle. Desgleichen löst AgNO_3 AgJ in festem Zustand, was unter anderem daraus hervorgeht, dass der Umwandlungspunkt des AgNO_3 auf 105° herabgesetzt wird. Bezug auf Systeme je zweier Sulfate haben die folgenden Arbeiten: Die Gleichgewichtsdiagramme von CoSO_4 mit den Alkalisulfaten untersuchten G. Calcagni und D. Marotta (Gazz. chim. ital., Bd. 43 II, p. 380—390) bis zur Konzentrationen von 75 Mol.-Prozent CoSO_4 . Höhere Konzentrationen konnten nicht in das Bereich der Untersuchungen gezogen werden infolge der relativ niederen Zersetzungstemperatur des CoSO_4 . Mit LiSO_4 bildet CoSO_4 keine Verbindung, sondern ein beschränktes Gebiet von Mischkristallen, mit Na_2SO_4 eine Verbindung der Zusammensetzung $\text{CoSO}_4 \cdot 3\text{Na}_2\text{SO}_4$, mit K_2SO_4 die Verbindungen $\text{CoSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$ und $2\text{CoSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$, die dem Typus des anhydrischen Astrakanits bzw. Langbeinits entsprechen. Im System $\text{CdSO}_4\text{—LiSO}_4$ liegt nach Verff. (Atti R. Accad. dei Linc., Roma (5), Bd. 22 II, p. 373—379) ein einfaches Eutektikum bei 55 Mol.-Prozent LiSO_4 und 551° vor. Im System $\text{CdSO}_4\text{—Na}_2\text{SO}_4$ liegen die Verbindungen $3\text{CdSO}_4\text{—Na}_2\text{SO}_4$, $\text{CdSO}_4\text{—Na}_2\text{SO}_4$ vom Typus des Glauberits in zwei Modifikationen und $\text{CdSO}_4 \cdot 3\text{Na}_2\text{SO}_4$ vom Typus des Van't-hoffenits vor. Die binären Systeme der Alkalisulfate mit Calciumsulfat hat H. Müller (N. Jahrb. f. Min., Bgbd. 30, p. 1—54) untersucht. In den Systemen $\text{K}_2\text{SO}_4\text{—CaSO}_4$, $\text{Rb}_2\text{SO}_4\text{—CaSO}_4$ und $\text{Cs}_2\text{SO}_4\text{—CaSO}_4$ liegt je ein dimorphes Doppelsalz $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{CaSO}_4$ bzw. $\text{Rb}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{CaSO}_4$ und $\text{Cs}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{CaSO}_4$ vor. Der Schmelzpunkt des letzteren Doppelsalzes liegt bei 959° , der Umwandlungspunkt bei 722° . Im System $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{—CaSO}_4$ liegt ein, nur in einer Modifikation erscheinendes Doppelsalz der Zusammensetzung $4\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{CaSO}_4$ vom Schmelzpunkt 944° vor. Im System $\text{LiSO}_4\text{—CaSO}_4$ liegen weder Doppelsalz noch Mischkristalle, sondern ein einfaches Eutektikum bei 700° und 18 % CaSO_4 vor. Rb_2SO_4 und Cs_2SO_4 geben mit Li_2SO_4 Doppelsalze in äquimolaren Verhältnissen, von denen das erstere dimorph (Schmelzpunkt 730° , Umwandlungspunkt ca. 142°), das letztere in nur einer Modifikation

vorkommt (Schmelzpunkt 729°). Im System $\text{CdSO}_4\text{—K}_2\text{SO}_4$ liegen nach S. Calcagni und D. Marotta (Atti R. Accad. dei Linc., Roma (5), Bd. 22 II, p. 442—445) zwei Verbindungen $2\text{CdSO}_4\cdot\text{K}_2\text{SO}_4$ (vom Langbeinittypus) und die Verbindung $3\text{CdSO}_4\cdot\text{K}_2\text{SO}_4$ vor, die sich durch Umwandlungspunkte auszeichnen. Ein Eutektikum liegt bei 653° und 30 Mol.-Prozent K_2SO_4 . Nach M. Amadori (Atti R. Accad. dei Linc., Roma (5), Bd. 22 II, p. 332 bis 337) bilden die Nitrate von Kalium, Natrium und Lithium mit den entsprechenden Sulfaten und Carbonaten (im Gegensatz zu den Verhältnissen bei den binären Mischungen der entsprechenden Sulfate mit den Carbonaten) weder feste Lösungen noch Verbindungen, sondern einfache Eutektika, die ganz bei dem reinen Nitrat und Temperaturen von $3\text{—}10^{\circ}$ unter dem Schmelzpunkt des betreffenden Nitrates liegen*).

Schliesslich seien die Arbeiten erwähnt, bei denen zwei organische Stoffe als Komponenten vorliegen.

F. Viala (Bull. Soc. Chim. de France (4), Bd. 15, p. 5—11) untersuchte das binäre System Äthylalkohol—Benzol. Es ergab sich, dass die molekulare Assoziation des Alkohols in Benzollösung mit der Konzentration zunimmt. In verdünnten Lösungen sind alle Alkoholmoleküle einfach und besitzen das Molekulargewicht 46. Mit steigender Konzentration nimmt die Zahl der Doppelmoleküle, dem Molekulargewicht 92 entsprechend, zu und bleibt dieser Wert von einer gewissen Konzentration an konstant. Die Gleichgewichtsdiagramme von α und β Monochloressigsäure mit Salol und Äthylalkohol haben Efisio Mameli und A. Mannessier (Gazz. chim. ital., Bd. 43 II, p. 586—609) untersucht. Es ergab sich im

System α Monochloressigsäure—Salol	ein Eutektikum bei 40 Mol.-%				Mono-
„ β „ „ -Salol	„	„	„	44	chlor-
„ α „ „ -Äthylalkohol	„	„	„	54,5	„
„ β „ „ -Äthylalkohol	„	„	„	60	essig-
					säure.

In den binären Systemen: Cyanamid—Wasser, Cyanamid—Harnstoff, Cyanamid—Dicyandiamid liegt nach U. Pratolongo (Atti R. Accad. dei Linc., Roma (5), Bd. 23 I, H. 46—52) nur je ein einfaches Eutektikum vor, und zwar bei $-16,6^{\circ} + 17,4$ bzw. $35,6^{\circ}$. A. Wasiljew (Journ. d. russ.-phys.-chem. Ges., Bd. 45, p. 1582—1584) berechnet nach der Formel von Flawitzki, nach welcher

$$\frac{n_0 M_0 T_0}{n_1 M_1 T_1} = \frac{q}{p}$$

ist, wo n_0 und n_1 die Anzahl Moleküle der ersten Komponente pro Mol. der zweiten, M_0 und M_1 deren Molekulargewichte, T_0 und T_1 die Erniedrigung des Erstarrungspunktes bei Bildung des Eutektikums bedeuten, die Eutektika in den Systemen:

1. Diphenylamin—Paranitroanisol,
2. Diphenylamin—Urethan,
3. Paranitroanisol—Urethan.

In beiden ersteren Fällen hat $\frac{q}{p}$ den Wert 1, in letzterem Falle den Wert 1,343. Die Schmelz- und Erstarrungspunkte im binären System Stearinsäure—Ölsäure legte R. Meldrum (Chem. News, Bd. 108, p. 199—201) fest.

*) Über Schmelzversuche in Systemen von Silikaten berichtet Vera Schumov Deleano (ZS. f. angew. Ch., Bd. 84, p. 401—430).

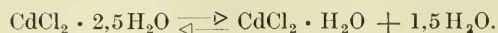
(Das betreffende Zustandsdiagramm ist bereits von Levi-Malvano exakt ausgearbeitet worden. D. Ref.) Nach B. Menschutkin (Journ. d. russ. phys.-chem. Ges., Bd. 45, p. 1701—1709) liegen in nachfolgenden Systemen von Benzoylchlorid und anderen organischen Stoffen nur einfache Eutektika vor.

Benzoylchlorid-Benzol	Eutekt. bei	— 26,8 ⁰	und 63,6% Benzoylchlorid
„ -p-Xylol	„ „	— 18,5 ⁰	„ 67,2 „ „
„ -Mesitylen	„ „	— 70 ⁰	„ 20 „ „
„ -Chlorbenzol	„ „	— 54,2 ⁰	„ 19,3 „ „
„ -Nitrobenzol	„ „	— 20,5 ⁰	„ 50 „ „
„ -Diphenyl	„ „	— 8 ⁰	„ 81,8 „ „
„ -Diphenylmethan	„ „	— 15 ⁰	„ 26,7 „ „

Das binäre System Chinin-Benzol hat J. W. Iterson-Rotgans (Chem. Weekbl., Bd. 10, p. 920—937) untersucht. Es dürften zwei Verbindungen: 1 Chinin + 1 Benzol und 3 Chinin + 2 Benzol vorliegen, die mit den reinen Komponenten bzw. untereinander je nach Typ. IV isomorph sind. Eine besondere Komplikation dieses Systems ist darin gelegen, dass die beiden Komponenten in bestimmten Konzentrations- und Temperaturgebieten kolloidartige Auflösungen zu liefern scheinen.

2c. Ternäre und polynäre Systeme. Reziproke Salzpaare.

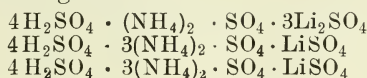
Zunächst mögen die ternären Systeme aus zwei Salzen und Wasser Erwähnung finden. Die Isothermen des Systems $\text{KNO}_3\text{—Ba}(\text{NO}_3)_2\text{—Wasser}$ bei 9,1⁰, 21,1⁰ und 35⁰ bestimmten Alex. Findlay, Idwal Morgan und Ivor Prys Morris (Journ. Chem. Soc. Lond., Bd. 105, p. 779—782). Im erhaltenen Löslichkeitsdiagramm liegt ein grosses, bei höherer Temperatur sich ausdehnendes Existenzgebiet des Doppelsalzes $2\text{KNO}_3\cdot\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ vor. Im System $\text{KNO}_3\text{—SrNO}_3\text{—H}_2\text{O}$ liegt ein Existenzgebiet einer analogen Verbindung nicht vor. N. Demassieux (C. r., Bd. 158, p. 183—184) untersuchte das Gleichgewicht $\text{PbCl}_2\text{—KCl—H}_2\text{O}$ bei 14,50 und 100⁰. Es konnten keine anderen Doppelsalze als die schon bekannten: $2\text{PbCl}_2\cdot\text{KCl}$ und $\text{PbCl}_2\cdot\text{KCl}\cdot\frac{1}{3}\text{H}_2\text{O}$ aufgefunden werden. Nach Verf. (C. r., Bd. 158, p. 702—703) wird die Löslichkeit von NaCl durch steigende Mengen von PbCl_2 nur wenig herabgesetzt, während die Löslichkeit von PbCl_2 bei steigenden NaCl-Mengen durch ein Minimum geht. Die Löslichkeitsversuche wurden bei 50 bzw. 100⁰ durchgeführt. In den ternären Systemen $\text{NaCl—CdCl}_2\text{—H}_2\text{O}$ bzw. $\text{KCl—CdCl}_2\text{—H}_2\text{O}$ treten nach Käthe Sudhaus (N. Jahrb. f. Min., Bglbd. 37, p. 1—50) zwischen 19 und 55⁰ nur folgende Bodenkörper auf: NaCl, KCl, $\text{CdCl}_2\cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$, $\text{CdCl}_2\text{H}_2\text{O}$, $\text{CdCl}_2\cdot 4\text{KCl}$, $\text{CdCl}_2\cdot\text{KClH}_2\text{O}$ und $\text{CdCl}_2\cdot 2\text{NaCl}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Andere in der Literatur beschriebene Doppelsalze treten nicht auf. Zwischen 19 und 55⁰ erleidet nur das wasserreichere Hydrat des CdCl_2 eine Spaltung bei 33⁰ nach:



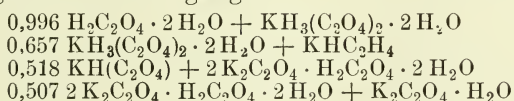
Sowohl aus Löslichkeits- als aus Verteilungsbestimmungen folgt nach Versuchen von W. Herz und W. Paul (ZS. f. anorg. Ch., Bd. 85, p. 214 bis 216) die Existenz von Quecksilberpolyhaloiden der Zusammensetzung HgBr_2J_2 , HgBr_4 und HgCl_2J_2 .

Das System Schwefelsäure—Ammoniumsulfat—Lithiumsulfat hat G. C. A. van Dorp bei 30⁰ untersucht (ZS. f. phys. Ch., Bd. 86, p. 109—112) bei

geringeren Wassergehalten, wie sie der gewöhnlichen konzentrierten Schwefelsäure entsprechen. Selbst geringer weiterer Zusatz von Wasser ändert das Gleichgewicht bedeutend. Als Bodenkörper wurden neu die folgenden sauren Ammoniumlithiumsulfate gefunden:



Hydrothermale Synthesen von Silikaten versuchte Paul Niggli (ZS. f. anorg. Ch., Bd. 84, p. 31–55). Als Ausgangsmaterial dienten neben Wasser, amorphe SiO_2 , amorphes Kaliumaluminat, Kaliumsilikat, Aluminiumhydroxyd und Eisenhydroxyd, die in Stahlzylindern bei ca. 450° erhitzt wurden. Von den erhaltenen Produkten trat stets Hämatit auf; ferner wurde das Auftreten von Kaliägin, Orthoklas und Kaliumnephelinhydrat beobachtet. Die ternären Systeme $\text{KJ}-\text{HgJ}-\text{H}_2\text{O}$, $\text{KJ}-\text{Wasser}-\text{Äther}$ und $\text{KJ}-\text{HgJ}_2-\text{Äther}$ sowie das Vierkomponentensystem Äthylacetat–Wasser–Mercurijodid– KJ werden von Alfred Charles Dunningham (Journ. Chem. Soc. Lond., Bd. 105, p. 368–379 bzw. 724–733) untersucht. Das System $\text{KOH}-\text{Oxalsäure}-\text{Wasser}$ bei 25° untersuchten H. Hartley, J. Drugman, Ch. Archibald Vlieland und R. Bourdillon (Journ. Chem. Soc. Lond., Bd. 103, p. 1747–1751). Es wurden die folgenden vollständigen Gleichgewichte 25° festgelegt:



Der Umwandlungspunkt $2\text{KHC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{KHC}_2\text{O}_4$ wurde bei $6,4^\circ$ gefunden. Ternäre Systeme, in denen zwei flüssige Schichten auftreten, haben A. Holt und Murray Bell bzw. J. Ewins untersucht. Die Isothermen der Mischbarkeit im System m-Xylol–Methylalkohol–Wasser gehorchen nach Alfred Holt und Normann Murray Bell (Journ. Chem. Soc. Lond., Bd. 105, p. 633–639) bis zu 70 % Alkohol der Gleichung:

$$\frac{\%_0 \text{ Alkohol}}{\sqrt[1,8]{\%_0 \text{ W}}} = K_t = 14,28 - 0,085 t$$

bei grösseren Alkoholgehalten der Gleichung:

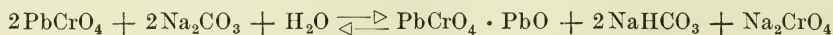
$$\%_0 \text{ Alkohol} \cdot \sqrt[1/4]{\%_0 \text{ m-Xylol}} = K_t' = 314 + 4,40 t.$$

Das ternäre System Ameisensäure–Benzol–Wasser, das zu denjenigen gehört, wo zwei Paare partiell mischbare Flüssigkeiten vorliegen, untersucht A. James Ewins (Journ. Chem. Soc. Lond., Bd. 105, p. 350 bis 364). Aus der Temperatur vollständiger Mischbarkeit von Benzol mit verdünnter Ameisensäure wurde die folgende Isotherme abgeleitet:

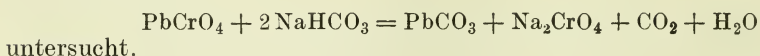
50 ⁰	$\frac{\%_0 \text{ Ameisensäure}^*)}{\%_0 \text{ Benzol}^*)}$	1,90	2,25	3,4	16,0	79,3	83,1	82,1	78,9	70,9	58,2
		97,8	97,5	96,8	84,0	26,7	12,5	8,8	7,2	5,5	3,0
70 ⁰	$\frac{\%_0 \text{ Ameisensäure}^*)}{\%_0 \text{ Benzol}^*)}$	2,13	3,15	4,1	31,5	63,0	79,4	80,1	77,9	70,7	58,0
		97,5	96,5	95,7	68,5	37,0	16,5	11,0	8,4	5,8	3,3
110 ⁰	$\frac{\%_0 \text{ Ameisensäure}^*)}{\%_0 \text{ Benzol}^*)}$	4,4	7,2	13,5	64,6	69,3	70,1	67,5	55,8	—	—
		94,8	92,0	85,8	22,0	23,0	17,5	19,0	7,0	—	—

*) Die Differenz von 100 und der Summe der Gehalte Ameisensäure und Benzol entspricht dem gleichzeitigen Wassergehalt

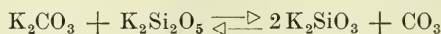
Von ternären Systemen je dreier Salze wurden folgende untersucht: In dem von H. Gemsky (N. Jahrb. f. Min., Bglbd. 36, p. 513—559) untersuchten ternären System $\text{BaCl}_2\text{—KCl—NaCl}$ liegt im System $\text{BaCl}_2\text{—KCl}_2$ eine Verbindung $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{KCl}$, im System $\text{NaCl} \cdot \text{BaCl}_2$ ein einfaches Eutektikum, im System KCl—NaCl eine kontinuierliche Reihe von Mischkrystallen vor. Im ternären System $\text{BaCl}_2\text{—BaCl}_2 \cdot 2\text{HCl—NaCl}$ koexistieren die drei Komponenten in einem Eutektikum E. Die KCl-reichen Mischkrystalle treten in diesen betrachteten Teilsystemen nicht auf und sind schon früher bei einem Punkt T, der E sehr nahe liegt, aufgezehrt worden. Im ternären System $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{—NaF—NaCl}$ liegen nach Adolf Wolters (N. Jahrb. f. Min., Bd. 36, p. 55—96 u. ZS. f. Kryst., Bd. 53, p. 514—515) vier Existenzfelder vor, die der drei Komponenten und das des binären Doppelsalzes $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{NaF}$. Die beiden ternären eutektischen Punkte liegen bei 594^0 und 43 Mol.-Prozent Na_2SO_4 11 Mol.-Prozent NaF und 46 Mol.-Prozent NaCl bzw. bei 620^0 und 19 Mol.-Prozent Na_2SO_4 30,5 Mol.-Prozent NaF und 50,5 Mol.-Prozent NaCl. Das Existenzgebiet einer ternären Verbindung, wie sie dem Sulfohalit der Zusammensetzung $2\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{NaF} \cdot \text{NaCl}$ entspricht, konnte nicht aufgefunden werden. Von reziproken Salzpaaren kamen zur Untersuchung die Gleichgewichtsverhältnisse der Reaktion:



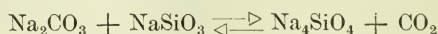
durch Auerbach u. H. Pick, (Arb. d. Kais. Gesamt, Bd. 45, p. 166—190). Mit steigender Verdünnung und steigender Temperatur tritt eine Verschiebung zugunsten der rechten Seite der Gleichung ein. Ferner wurde von Verff. das Gleichgewicht:



Diese umkehrbare Reaktion macht cet. par. bei viel niedrigerem CO_2 -Druck Halt als die entsprechende Umsetzung des Bleisulfats. Die Gleichgewichtserscheinungen zwischen Alkalikarbonaten und Kieselsäure im Schmelzfluss untersuchte Paul Niggli (ZS. f. anorg. Ch., Bd. 84, p. 229 bis 272 u. Journ. Am. Chem. Soc., Bd. 35, p. 1693—1727). In der Schmelze von SiO_2 und K_2CO_3 bildet sich ein Gleichgewicht



aus. Mit steigender Temperatur nimmt der CO_2 -Verlust zu und wird die Bildung von K_2SiO_3 begünstigt. Der Schmelzpunkt von K_2CO_3 wurde zu 891^0 , der von $\text{K}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ zu 1015 bestimmt. Im System $\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{SiO}_2$ liegt ein Gleichgewicht



vor, das mit zunehmender Temperatur nach der Natriumorthosilikatseite verschoben wird. Im System $\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{SiO}_2$ ist das SiO_2 -reichste Silikat Lithiumorthosilikat Li_4SiO_4 . Ausserdem bildet sich in der Schmelze ein Lithiumsubsilikat Li_8SiO_6 , so dass im Schmelzfluss ein Gleichgewicht des Schemas



sich ausbildet.

3. Heterogene Gleichgewichte unter Berücksichtigung der Gasphase. Dissoziationsspannung.

Die Sorption von H_2 durch Holzkohle bei der Temperatur der flüssigen Luft untersuchte James B. Firth (ZS. f. phys. Ch., Bd. 86, p. 294—308). Die Abhängigkeit der Konzentration des H_2 in der Kohle vom Druck lässt sich durch die Exponentialfunktion

$$K \cdot c = \sqrt{p}$$

ausdrücken. Die Absorption von Wasserstoff, Neon, Helium und Stickstoff durch Kohle bei tiefer Temperatur — 182,5 und — 195,5 untersuchte Georges Claude (C. r., Bd. 158, p. 861—864). Wasserstoff zeigt eine ganz anormale, die des Neons und die anderen Gase weit übertreffende Absorption. Die Dissoziationsdrucke von CaH_2 hat J. N. Brönsted (ZS. f. Elekt., Bd. 20, p. 81—83) gemessen zu:

Temperatur	641 ⁰	747 ⁰
Druck in Atm.	0,05	0,77.

4. Kinetik.

Von Arbeiten allgemeinen Inhalts seien die Untersuchungen J. Hirniaks über den Einfluss der synchronen Konzentrationsänderungen auf den Gang einer monomolekularen Reaktion (Ukrainische Ševčenko-Ges. d. Wiss. mat.-natw. Sekt., Lemberg, 1911, p. 1—100) erwähnt. Ist die Anfangskonzentration C_0 und nimmt sie mit der Zeit t zu, so dass sie nach der Zeit t $C_0 + mt$ beträgt, so gilt die Geschwindigkeitsgleichung

$$\frac{dx}{dt} = K(C_0 + mt - x);$$

durch Integration ergibt sich der Ausdruck:

$$x = C \left[1 - e^{-Kt} \right] + m \left[t - \frac{1}{K} (1 - e^{-Kt}) \right],$$

der für $m = 0$ in die gewöhnliche monomolekulare Gleichung

$$x = (1 - e^{-Kt})$$

übergeht. Weiterhin behandelt Verf. die Geschwindigkeitsgleichung für die Konzentrationsänderung ξ , $\xi_2 + \dots$ für den Fall, dass sich ein Stoff M_1 in mehrere andere Stoffe M_2 , M_3 , $M_4 \dots$ mit dem Geschwindigkeitskoeffizienten K_1 , K_2 , K_3 , K_4 usf. umwandelt, sowie die Kinetik der Folgereaktion z. B. für das System $2M_1 \rightleftharpoons 2M_2 \rightleftharpoons 2M_3$. Verf. untersucht ferner die Temperaturkoeffizienten der Additionsreaktion von Äthyljodid an heterozyklischen Basen. Es ergab sich als allgemeine Regel, dass der Temperaturkoeffizient um so grösser ist, je kleiner die Reaktionsgeschwindigkeit ist. Auch konnten gelegentlich dieser Untersuchung verschiedene sterische Einflüsse festgelegt werden. Die Geschwindigkeiten der Reaktionen sind umso geringer, je mehr das tertiäre N-Atom von anderen Atomgruppen umgeben ist. G. Baume betont (C. r., Bd. 157, p. 774—776), dass die moderne Maxwell-Bertoudsche Gleichung eine einfache Erklärung der Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit irreversibler Vorgänge von der Temperatur zu geben gestattet. Bei messbaren Geschwindigkeiten ist die Konzentration der aktiven Moleküle nur gering. Die mittlere Temperatur des Systems

ist also wesentlich verschieden von derjenigen der Moleküle. Die Vermehrung der aktiven Moleküle durch Temperaturerhöhung wächst mit C_v . Die Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit mit der Temperatur ist um so grösser, je grösser C_v ist und je komplexer daher im allgemeinen die Moleküle sind. Stoffe mit kleinem C_v reagieren hauptsächlich atomar besonders in Systemen mit hoher Temperatur und in solchen, die diesen ähnlich sind. Die Vorgänge mit intermediären Bildungen von Zwischenprodukten finden hingegen bei Stoffen mit hoher C_v statt. Additions-moleküle können wegen ihrer Unbeständigkeit nur von Molekülen geringer Beständigkeit gebildet werden. Man kann sie daher auch nur bei tiefer Temperatur darstellen. Stellt man C_v als Funktion der Temperatur dar, so lassen sich diese Folgerungen allgemein in Übereinstimmung mit der Quantentheorie gewinnen. R. Marcellin (C. r., Bd. 157, p. 1419—1422) betrachtet die Umwandlungsgeschwindigkeit, im besonderen die Reaktionsgeschwindigkeit in einem homogenen System und die Krystallisationsgeschwindigkeit als Ergebnis der Affinitäten zweier entgegengesetzt gerichteter Vorgänge und leitete (cf. *ibid.*, Bd. 151, p. 1012) für dieselben die Beziehung ab

$$v = M \left[\mathfrak{F} \left(-\frac{A_1}{RT} \right) - \mathfrak{F} \left(-\frac{A_2}{RT} \right) \right] *$$

wo M eine, nur von der Temperatur und der Natur der an der Reaktion beteiligten Stoffe abhängige Konstante, A_1 und A_2 die Affinitäten der beiden inversen Systeme sind. Dieser Ausdruck lässt sich auch, wie Verf. ausführt (C. r., Bd. 158, p. 116—118), aus dem Verteilungsgesetz von Boltzmann-Gibbs ableiten. Durch Anwendung dieser Gleichung auf die Diffusions-, Verdampfungs-, Sublimations- und Auflösungsvorgänge kommt Verf. zu den schon bekannten Gleichungen für die Geschwindigkeit dieser Vorgänge. Für die Änderung der Reaktionsgeschwindigkeit v mit der Temperatur leitet Verf. in weiterem (C. r., Bd. 158, p. 407—409) die Beziehung ab

$$\frac{d \ln v}{dT} = \frac{A}{RT^2} + \frac{a}{RT} + \beta$$

die sowohl für homogene als auch für heterogene Vorgänge gilt. So ergeben sich für die Verdampfungs-geschwindigkeit von Naphthalin, Jod bzw. Nitrobenzol die Gleichungen

$$\frac{d \ln v}{dT} = \frac{14\,492}{T^2} - \frac{5,72}{T},$$

$$\frac{d \ln v}{dT} = \frac{10\,277}{T^2} - \frac{276,5}{T},$$

$$\frac{d \ln v}{dT} = \frac{80\,894}{T^2} - \frac{209,5}{T},$$

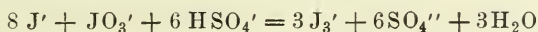
Um zu echt gebrochenen Temperaturkoeffizienten der chemischen Reaktionsgeschwindigkeit, die einer Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit mit der Temperatur entsprechen, zu gelangen, ist es notwendig, dass ein Stoff einer Reaktion hoher Ordnung mit kleinem Temperaturkoeffizienten durch eine, unter Wärmeabsorption verlaufenden Reaktion in Komplexform übergeführt werde.

Skrabal und Weberitsch (Ber., Bd. 47, p. 117) haben den ersten Fall in dieser Hinsicht realisieren können. Die Reaktion zwischen Jodid

und Jodat $8J' + JO_3 + 6H = 3J_3' + 3H_2O$ gehorcht in mineralsaurer Lösung dem Zeitgesetz

$$-\frac{d(JO_3)'}{dz} = K [H] [J'] [JO_3']$$

und besitzt für die Dunkelreaktion den relativ kleinen Temperaturkoeffizienten 1,3. Durch Zusatz von einem Überschuss an Na_2SO_4 gelingt es, das Wasserstoffion so gut wie vollständig in das in bezug auf H -Ion komplexe Ion HSO_4' überzuführen, ein Vorgang, der unter Absorption von etwa 5000 Cal. verläuft. Die Reaktion verläuft dann nach



und folgt dem Zeitgesetz

$$-\frac{d(JO_3)'}{dz} = K' \frac{(HSO_4')^2}{(SO_4'')^2} [J_2]^2 [JO_2']$$

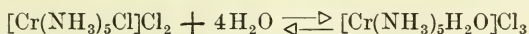
Aus dem Temperaturkoeffizienten $\tau = 1,3$ der sauren Lösung und der Komplexbildungswärme $Q = -5000$ berechnet sich nach der Gleichung

$$\frac{\tau'1}{\tau} = e^{\frac{10}{RT(T+10)}(nQ + \dots)}$$

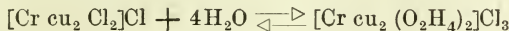
der Temperaturkoeffizient τ für 25^0 zu ca. 0,73.

In der Tat konnten Verff. feststellen, dass in einem Reaktionsgemisch von 0,0025 $KJ + 0,0005 KJO_3 + 0,0015 H_2SO_4 + 1,0 Na_2SO_4$ die Reaktion bei 80^0 langsamer verläuft als bei $17,5^0$, wobei der Temperaturkoeffizient 0,83 beträgt.

Von anderen kinetischen Arbeiten aus dem Gebiet der anorganischen Chemie seien folgende Arbeiten erwähnt: Die Umwandlungsgeschwindigkeit von Chloropurpureochromchlorid in Roseochromchlorid



und von Cis-Dichlorodiäthylendiamindichromchlorid in Cis-Dibisaquodiäthylen-diaminchlorid



bestimmten H. Freundlich und H. Pape (ZS. f. phys. Ch., Bd. 86, p. 458 bis 478), indem die Koagulationsgeschwindigkeit von Ag_2S_3 -Sol durch diese Salze bestimmt wurde. In beiden Fällen ergab sich ein Reaktionsverlauf

erster Ordnung. Der nach der Arrheniusschen Gleichung $\ln K = -\frac{A}{T+B}$ ermittelte Temperaturkoeffizient pro 10^0 zu 3,3 für die erste, zu 3,1 für die zweite Reaktion. Die Geschwindigkeit der Zeitreaktion zwischen Kohlensäure und Basen erfolgt nach A. Thiel und R. Strohecker (Ber., Bd. 47, p. 1061—1068) proportional der Konzentration von Kohlensäure und Hydroxylon und umgekehrt proportional der Konzentration der Hydrocarbonations ist also durch die Gleichung

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k(a-x)(b-x)}{c+x}$$

gegeben, worin x die Konzentration des umgesetzten CO_2 , a die Anfangskonzentration von CO_2 , b diejenige des OH' und c die des HCO_3' bedeutet.

Nach W. Strube (ZS. f. Naturw., Halle, Bd. 85, p. 127—191)*) beobachtet man solche Zeitreaktionen einerseits bei Reaktionen zwischen freier CO_2 mit Basen, anderseits bei Reaktionen zwischen löslichen Karbonaten mit Metallchloriden, die unlösliche Carbonate bilden. Die Fällungsgrad-Zeitkurven der Kolloidfällung bei der Flockung durch Kaliumsalicylat oder NH_4Cl können nach H. Freundlich und N. Ishizaka (ZS. f. phys. Ch., Bd. 85, p. 398—400) durch eine Differentialgleichung

$$\frac{d x}{d t} = 2 K' z (1 + b' x) (1 - x)$$

wiedergegeben werden, wobei eine Entscheidung, ob eine Gleichung erster oder zweiter Ordnung vorzuziehen ist, noch nicht zu treffen ist.

Die photochemische Kinetik der Chlorknallgasreaktion lässt sich nach M. Bodenstein und W. Dux (ZS. f. Elekt., Bd. 19, p. 836—847) durch die Gleichung

$$\frac{d[2\text{HCl}]}{d t} = R \frac{J(\text{Cl}_2)^2}{\text{O}_2}$$

ausdrücken, wo J die Lichtintensität bedeutet. Es sind also H_2 und HCl ohne Einfluss auf die Geschwindigkeit. Das gleiche gilt für Wasserdampf bei Drucken von 2,3—0,004 mm*).

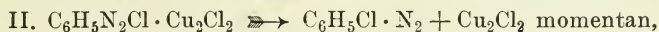
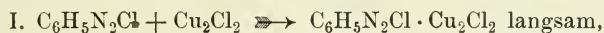
Nach R. P. van Name und D. M. Hill (Am. J. Science, Sillim. (4), Bd. 36, p. 543—544; Bd. 32, p. 207) lösen sich Hg , Cu , Ag , Zn , Cd , Fe , Ni und Co in einer JK-Lösung mit gleicher Geschwindigkeit auf, woraus Verff. schliessen, dass der geschwindigkeitbestimmende Faktor dieser heterogenen Reaktion die Diffusion des Jods ist. Zur Prüfung der Frage untersuchten Verff. nun die Auflösungsgeschwindigkeit von Cadmium in JK-Lösung unter Zusatz von Nichteлектроlyten (Alkohol und Rohrzucker), die die Diffusionsgeschwindigkeit eines Elektrolyten nach der Formel

$$D = D_0 \left(1 - \frac{a}{2} m\right)^2$$

verändern. (Hier bedeutet D_0 die Diffusionskoeffizienten des Elektrolyten in reinem Wasser D nach Zusatz eines Nichteлектроlyten vom Molekulargewicht m und a eine individuelle Konstante, die für Alkohol 0,124, für Rohrzucker 0,613 beträgt.) Bei Alkoholzusatz ist die Übereinstimmung der experimentellen Bestimmung und nach obiger Gleichung berechneter Werte gleich, während bei Rohrzuckerzusatz die beobachtete Auflösungsgeschwindigkeit bedeutend kleiner ist als die berechnete. Die Abweichung bei Rohrzucker dürfte darauf zurückzuführen sein, dass infolge der gesteigerten Viskosität die Dicke der am aufzulösenden Metall adhärierenden Schicht wächst. Was kinetische Untersuchungen auf dem Gebiete der organischen Chemie anlangt, so untersuchten P. Waentig und Joh. Thomas (Ber., Bd. 46, p. 3923—3937) die Kinetik der Sandmeyerschen Reaktionen. Aus den Versuchen geht hervor, dass die Annahme, dass die Bildung des Additionsproduktes $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{Cl} \cdot \text{Cu}_2\text{Cl}_2$ momentan verläuft und der Zerfall nach $\rightleftharpoons \text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{Cl} + \text{Cu}_2\text{Cl}_2$ die messbare Reaktion darstellt, nicht erfüllt

*) Die Theorie der photochemischen Reaktion behandeln Fritz Weigert sowie M. Bodenstein (ZS. f. phys. Ch., Bd. 87, p. 87—93, 93—103; cf. Bericht über Photochemie.

ist, da diese Reaktion dann als monomolare Reaktion verlaufen müsste. Dies ist nicht der Fall, indem K in der Formel $\frac{dx}{dt} = K$ bei jedem einzelnen Versuch wohl konstant ist, aber von der Anfangskonzentration des Diazoniumsalzes abhängt. Dies würde am besten so zu deuten sein, dass man die Geschwindigkeitsverhältnisse von Vor- und Folgereaktion gerade umkehrt an-



nimmt, wo also die gemessene Reaktion die Reaktion I wäre. Doch ist in der Tat die Reaktion wahrscheinlich noch viel komplizierter als dieser einfachen Annahme entspricht, worauf u. a. der eigentümlichen Einfluss hindeutet, den eine Veränderung der HCl -Konzentration auf die Reaktionsgeschwindigkeit ausübt. Nach E. Tassily (C. r., Bd. 157, p. 1148—1150) kann die Diazotierung als eine bimolekulare Reaktion zwischen gleichen Molekülen $NaNO_2$ und Amin aufgefasst werden. Sind x die umgesetzten Moleküle von 100 Molekülen, lässt sich x in Abhängigkeit von der Zeit nach

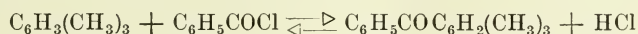
$$x = \frac{100 t}{K' + 1},$$

wo K' den Wert 8 hat, berechnen.

Auch für p-Toluidin, o-Toluidin, m-Xylidin, p-Anisidin und Toluidin sowie die drei Nitraniline gilt obige Gleichung (C. r., Bd. 158, p. 489—491). Nach H. Freundlich und W. Neumann (ZS. f. phys. Ch., Bd. 87, p. 69 bis 86) geht die Abspaltung von Bromion aus β -Bromäthylamin in alkoholischen Lösungen unter Bildung von Dimethyleniminbromhydrat als Reaktion erster Ordnung vor sich und zeigt grosse Temperaturabhängigkeit, die sich durch die Formel

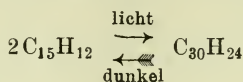
$$\ln K_R = -\frac{A}{T} + B$$

ausdrücken lässt. Der Temperaturkoeffizient beträgt per 10^0 4,9. In HBr -haltiger Lösung geht schon bei gewöhnlicher Temperatur die Gegenreaktion Dimethyleniminbromhydrat $\rightleftharpoons \beta$ -Bromäthylamin als Reaktion zweiter Ordnung vor sich. In neutraler Lösung stellt sich von beiden Seiten ein Gleichgewicht her. Nach B. Menshutkin (Journ. d. russ. phys.-chem. Ges., Bd. 45, p. 1710—1739) verläuft die Reaktion zwischen Benzoylchlorid mit aromatischen Kohlenwasserstoffen unter Bildung des entsprechenden Ketons und Abspaltung von HCl nur mit Mesitylen bei $154-155^0$ mit messbarer Geschwindigkeit und dies nur bei Anwendung von $SbCl_3$. Die nach



verlaufende Reaktion ist eine bimolare Reaktion. Die bimolare Reaktion zwischen Quecksilberacetat und Anilin, die zur Bildung einer basischen, salzbildenden Verbindung $H_2N \cdot C_6H_4 \cdot Hg \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ führt, untersuchte G. Rossi (Gazz. chim. ital., Bd. 43 II, p. 665—669). Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante bei 25^0 beträgt $K = 0,000841$. Nach A. Pieroni und E. Tonnioli (ibid., p. 620—625) ist die Jodoformbildung mit $NaOH$ sowohl mit Aceton als mit Acetaldehyd eine Reaktion zweiter Ordnung. Bei der Bildung von Mesityloxyd aus Aceton durch H_2SO_4 dürfte es sich um keine katalytische Reaktion handeln, sondern um die wasserentziehende Wirkung

der H_2SO_4 , wie aus Versuchen von R. Kremann und Hönel hervorgeht (Monatsh. f. Ch., Bd. 34, p. 1469—1487)*). Die umkehrbare photochemische Polymerisation des β -Methylantracens zu Dimethylantracen



untersuchten quantitativ F. Weigert und O. Krüger (ZS. f. phys. Ch., Bd. 85, p. 579—622).

*) Die Esterifizierung einiger primärer Alkohole der Reihe $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}\text{O}$ in wässriger Lösung untersuchte F. Bodroux (C. r., Bd. 157, p. 938—970), die Geschwindigkeit der Hydratation von Säureanhydriden B. Howell-Wilsdon und Nevil Vincent Sidgwick (Journ. Chem. Soc. Lond., Bd. 103, p. 1959—1973). Die Hydrolysegeschwindigkeit der Nitrile und Chlorwasserstoffsäure in alkoholischer Lösung untersuchte Sulo Hilpi (ZS. f. phys. Ch., Bd. 86, p. 641—681, 740—743), die Polymerisation des Cyanamids Georg Francis Morel und Peter Burgen (Journ. Chem. Soc. Lond., Bd. 105, p. 576—584). Die Addition von Kohlenoxyd an Alkohol bei höheren Drucken studierte A. Stähler (Ber., Bd. 47, p. 580—590).

Fortschritte auf dem Gebiete der Terpen- und Riechstoffchemie. II.

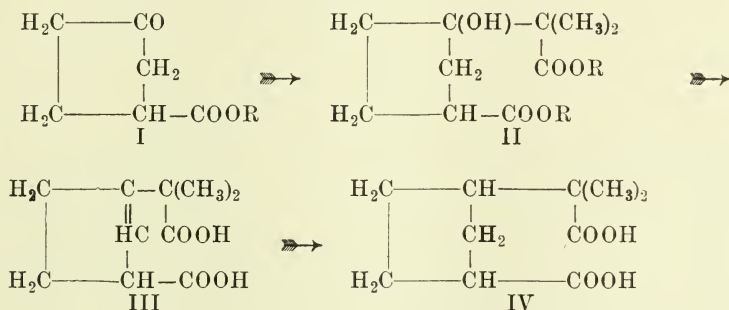
(Mai 1913 bis Juni 1914.)

Von

Dr. W. Müller.

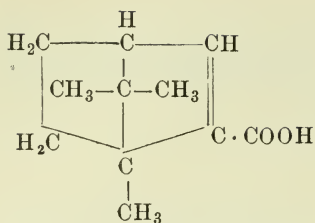
Säuren, Ester und Laktone.

Die beim Abbau des Camphens mit Permanganat entstehende Camphen-camphersäure (Camphensäure) hat Lipp (Ber., Bd. 47, p. 871) synthetisiert. Die für die Konstitutionsaufklärung des Camphens wichtige Kenntnis des Baues der Camphensäure, welche aus dem Camphen durch eine intermediäre Erweiterung des Pentamethylens entstanden sein muss, ist hiermit festgelegt; und zwar hat die Synthese die von Aschan aufgestellte Formel vollkommen bestätigt. 1,3-Zyklopentanoncarbonsäureäthylester (I), der nach der Perkinischen Vorschrift hergestellt war, lieferte bei der Behandlung mit Zink und Bromisobuttersäureester 1,3-Carbäthoxyzyklopentanolisobuttersäureester (II), der durch Wasserabspaltung den 1,3-Carbäthoxyzyklopentenisobuttersäureester übergang. Beim Verseifen entstand die 1,3-Carb-oxyzyklopentenisobuttersäure (III), welche bei der katalytischen Reduktion in die 1,3-Carboxyzyklopentylisobuttersäure (IV) übergang, die mit der d,l-eis-Camphensäure identisch war.

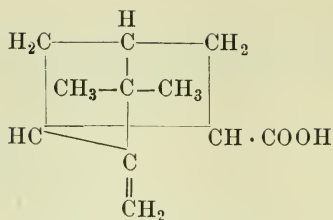


Die Überführung der bei der Permanganatoxydation von Camphen neben Camphensäure entstehenden Camphenylsäure in Camphensäure ist Aschan (Ber., Bd. 47, p. 1121) gelungen durch Erhitzen mit starker Kalilauge. Eine solche Umlagerung einer bicyklischen α -Oxycarbonsäure in eine monozyklische Dicarbonsäure war bis jetzt noch nicht bekannt.

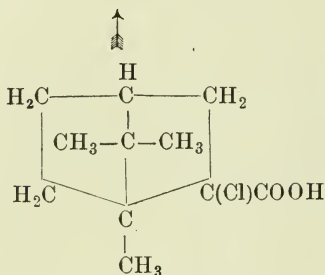
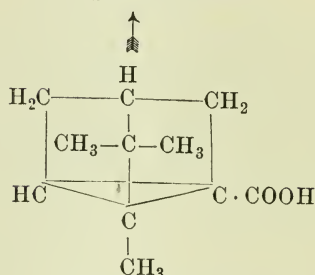
Eine weitere Stütze für die Konstitution des Camphens haben Houben und Willfroth (Ber., Bd. 46, p. 2283) versucht zu erbringen durch die Untersuchung der Camphencarbonsäuren. Während nach der Wagnerischen Anschauung über das Camphen bei der Chlorwasserstoffabspaltung aus Bornylchlorid nur ein einheitliches Camphen auftreten kann, so müsste der analoge Vorgang bei der α -Chlorbornylcarbonsäure zu zwei verschiedenen Camphencarbonsäuren führen, einer β,γ - und einer γ,δ -ungesättigten Säure. Für den Fall, dass die Chlorwasserstoffabspaltung in normaler Weise vor sich geht, kommt noch die Bildung einer allo-Bornylencarbonsäure in Betracht.



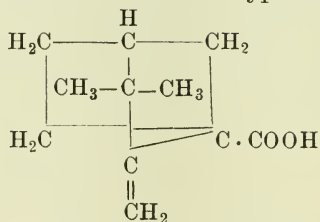
allo-Bornylencarbonsäure



Camphencarbonsäure

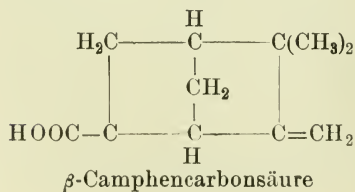
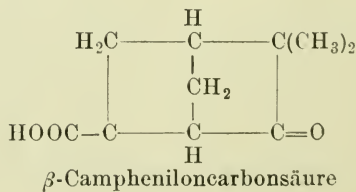
 α -Chlorbornylcarbonsäure

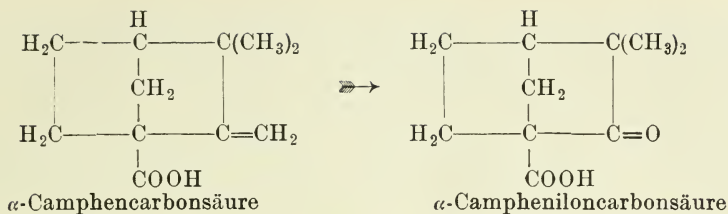
hyp. Zwischenprodukt



isomere Camphencarbonsäure

Es wurde nun gefunden, dass das aus Hydropinencarbonsäure leicht erhältliche Chlorid bei der Behandlung mit Phosphorpentachlorid noch ein Chloratom aufnimmt, dessen Chlor sich nach der Auwers-Bernhardischen Regel in α -Stellung befinden musste. Beim Kochen mit Methylalkohol neigt dieses teilweise zur Esterbildung, was dafür spricht, dass in dem gechlorten Chlorid zwei sterisch verschiedene Chloride vorhanden sind. Durch Kochen mit methylalkoholischem Kali wurde dem Chlorid das Chlor entzogen; das erhaltene Produkt stellte ein Gemisch von ungesättigten Säuren dar, die als Camphencarbonsäuren anzusprechen sind, da sie bei der Oxydation mit Permanganat zu Camphenilencarbonsäuren abgebaut wurden. Da die Camphenilencarbonsäuren ein Kohlenstoffatom weniger enthalten als die Ausgangssäuren, so müssen diese eine semizyklische Doppelbindung enthalten haben. Die theoretisch auch zu erwartende allo-Bornylencarbonsäure war nicht entstanden, da in diesem Falle unter den Oxydationsprodukten Camphersäure hätte beobachtet werden müssen.

 β -Camphencarbonsäure β -Camphenilencarbonsäure



Die hier von Houben und Willfroth beobachtete Bildung von zwei verschiedenen Camphencarbonsäuren könnte man auch auf die unsymmetrische Struktur der Chlorallocalcamphancarbonsäure zurückführen, andererseits ist es aber auch möglich, dass erst durch die Einwirkung des alkoholischen Kalis die Bedingungen zum Entstehen von zwei isomeren Säuren gegeben sind. Die Entscheidung dieser Frage versuchten die Verff. (Ber., Bd. 46n p. 2530) zu erbringen durch die Untersuchung des Chlorallocalcamphancarbonsäureamids und der aus den ungesättigten Camphencarbonsäuren erhaltenen Amide. Schon beim Kochen mit Wasser spaltet das Chlorallocalcamphancarbonsäureamid alles Chlor als Chlorwasserstoff ab und geht bei der Reduktion nach Fokin-Willstätter in eine vom Allocamphancarbonsäureamid verschiedene Verbindung über. Die aus dem Camphencarbonsäuregemisch erhaltenen Amide stellten ein Gemisch von zwei isomeren ungesättigten Amiden dar, von denen das eine mit dem aus dem gechlorten Amid durch siedendes Wasser gewonnenen identisch war. Durch Verseifen ging das hydrierte Camphencarbonsäureamid in eine Hydrocamphencarbonsäure über, die verschieden war von der Allocamphancarbonsäure. Dies spricht für die Richtigkeit der Semmlerschen Auffassung, dass der Übergang vom Camphentypus in den Camphertypus mit grosser Leichtigkeit, ja leichter als umgekehrt im Gegensatz zu unseren bisherigen Anschauungen, vor sich geht.

Hintikka (Ann. Acad. Scient. Fennicae, No. 2, p. 3, 1914) hat die Dihydrocamphoceensäure über die Oxydihydrocamphoceensäure durch Oxydation mit Bleisuperoxyd zu Isopropylzyklopentanon abgebaut

Die aus Pinenhydrochlorid mit Hilfe der Grignardschen Reaktion gewonnene Camphancarbonsäure ist nach Barbier und Grignard (Bull. soc., chim., Bd. 15, p. 26) ein Gemisch von verschiedenen Isomeren. Das als Ausgangsmaterial dienende Pinenhydrochlorid existiert schon in zwei Formen: einer A-Form vom Schmelzpunkt 127°, die man durch Einleiten von Salzsäuregas in gekühltes Pinen erhält, und einer B-Form vom Schmelzpunkt 126°, die bei der Einwirkung von Salzsäure auf eine 70 bis 80° warme alkoholische Pinenlösung entsteht.

Phenole und Phenoläther.

Über die in unserem vorjährigen Berichte besprochene Umlagerung von Phenolallyläthern in die isomeren Allylphenole haben jetzt Claisen und Eisleb eine grössere Arbeit veröffentlicht (Lieb. Ann., Bd. 401, p. 21). Die Reaktion hat bei der grossen Anzahl der untersuchten Fälle niemals versagt, so dass also die in der Natur vorkommenden Allylphenole zu einer relativ leicht zugänglichen Körperklasse werden. Von besonderem Interesse ist die Frage, an welcher Stelle des Kerns das Allyl eintritt. Bei freier Ortho- und Parastellung kann der Übertritt nach Ortho als die Regel gelten, der nach Para als die nur unter bestimmten Verhältnissen eintretende Aus-

nahme bezeichnet werden. Wenn dagegen die Parastellung besetzt ist, so tritt die Bildung eines Orthoallylderivates sehr leicht ein; bei besetzter Orthostellung wird dann die Parastellung in Anspruch genommen.

Für die Reindarstellung methylierter Phenole aus Aldehyden ist die Reduktionsmethode von Clemmensen mittelst Salzsäure und amalgamiertem Zink sehr geeignet (Ber., Bd. 47, p. 59). Da die Oxyaldehyde durch die bekannten synthetischen Methoden von Gattermann und Dimroth leicht zugängliche und auch rein darstellbare Verbindungen sind, so gelingt es, methylierte Phenole frei von Isomeren zu erhalten, was keineswegs immer der Fall ist, wenn man sich der älteren von den isomeren Amino- und Sulfonsäurederivaten ausgehenden Verfahren bedient.

Bei Anwendung von reduziertem Nickel als Katalysator und Hydrogenisation unter Druck wird bei den Phenolen mit einer Äthylenbindung in der Seitenkette (wie Anethol, Safrol, Eugenol usw.) erst die Doppelbindung abgesättigt, und dann erst tritt Hydrogenisierung des aromatischen Kerns ein. Für die Wasserstoffanlagerung an die Äthylenbindung ist eine Temperatur von 100° und ein Druck von 50 Atm. nötig; bei 185 bis 190° findet die Kernhydrierung statt. In allen untersuchten Fällen wurde daneben auch noch eine Hydroxyl- oder Methoxylgruppe reduziert, so dass die Wertigkeit des zu hydrierenden Phenols um eins vermindert wird. Aus Anethol erhält man zuerst Dihydroanethol und weiter Hexahydropropylbenzol; aus Eugenol Dihydroeugenol und weiter Hexahydroanethol neben Octohydroeugenol.

Oxyde.

Eine Reihe von zum Teil schon bekannten Additionsverbindungen des Cineols mit anderen Verbindungen haben Bellucci und Grassi (Gazz. chim. ital., Bd. 43, p. 712) dargestellt. Das Cineol vereinigte sich mit den verschiedensten Phenolen zu Additionsverbindungen, dagegen nicht mit den stärker sauren Nitrophenolen usw. Die Verff. sind der Ansicht, dass die erhaltenen Resultate nicht für die Theorie der Oxoniumsalze und die basische Natur des Sauerstoffs sprechen und dass es richtiger ist, diese Verbindungen als einfache molekulare Additionsverbindungen zu betrachten.

Durch Behandlung von Cineol mit „jodfreier“ Jodwasserstoffsäure gewannen Fromm und Fluck (Lieb. Ann., Bd. 405, p. 175) Dipentendijodid vom Schmelzpunkt 75°, welches Wallach und Brass durch Einwirkung von gasförmiger Jodwasserstoffsäure auf Cineol erhalten hatten. Mit jodhaltiger Jodwasserstoffsäure entsteht dagegen eine Verbindung $(C_{10}H_8O)_2J_2$, welche die Verff. als Cineoldijodidjodhydrat $(C_{10}H_{18}OJ_2 + C_{10}H_{18}OHJ)$ ansprechen.

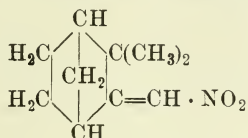
Stickstoff- und schwefelhaltige Verbindungen.

Die bei der Behandlung von Isocamphan mit Salpetersäure erhaltene Verbindung $C_{10}H_{15}NO_2$, das Camphenylnitrit von Jagelki, ist nach den neueren Forschungen von Lipp (Lieb. Ann., Bd. 399, p. 241) ω -Nitrocamphen. Mit Ätzkali spaltet das Nitrocamphen Nitromethan ab, welches bei Einhaltung von bestimmten Bedingungen als nitroessigsäures Kali sich gewinnen lässt. Der hydrolytische Zerfall in die entsprechende Carbonylverbindung und Nitroparaffin zeigt, dass das Nitrocamphen zu den Nitromethylenen, wie z. B. Phenylnitropropylen gehört. Die Reduktion zu Camphenilanaldehyd und Ammoniak ist ein Analogon zu dem bei den Nitro-

paraffinen beobachteten Verhalten. Auch die Reduktion zu Camphenil-analdoxim unter Verwendung von Aluminiumamalgam ist eine von Bouveault und Wahl bei ähnlichen Verbindungen beobachtete Tatsache.



Dem ω -Nitrocamphen kommt also die Konstitution eines Nitroderivats eines Kohlenwasserstoffs mit semizyklischer Bindung zu.

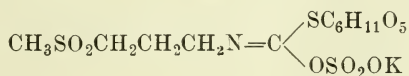


Der neben dem Nitrocamphen bei der Nitrosierung isolierte stickstoffhaltige Körper ist ein gem. Dinitrokörper (2-Oxy- ω , ω -dinitrocamphen).

Die Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure auf Nitrocamphen führt zur Trizyklensäure (Lieb. Ann., Bd. 402, p. 343). Als erstes Zwischenprodukt wurde von Lipp isoliert der neutrale Schwefelsäureester einer Oxyhydroxamsäure, $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{O}_5\text{NS}$, der bei der Hydrolyse die zugrunde liegende Oxyhydroxamsäure lieferte; Erwärmen in schwefelsaurer Lösung führt die Säure dann in Trizyklensäure über. Einen analogen Verlauf nimmt die Einwirkung von Bromwasserstoff, und zwar tritt auch hier zunächst eine Addition von Bromwasserstoff ein, die mit einem Übergang von der Camphen- zur Camphanreihe verbunden ist. Die dabei gebildete Verbindung, das 2-Bromapocamphanhydroximsäurebromid, entspricht vollkommen dem Schwefelsäureester. Durch Behandlung mit methylalkoholischem Kali werden die beiden Bromatome gegen Methoxyl ausgetauscht unter Bildung des 2-Methoxyapocamphanhydroxamsäuremethylesters. Reduktion mit Zinkstaub in Eisessig führt zum Nitril der Apocamphersäure.

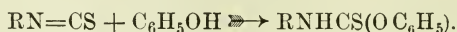
Die Wärme bewirkt bei den Ketoximen nach Kötze und Wunstorf (Journ. f. prakt. Ch., Bd. 88, p. 519) neben der Destillation oder Sublimation eine Spaltung in Nitrile und Alkohole (Nitrilspaltung) und eine Zerlegung in Keton, Stickstoff und Ammoniak (Ketonspaltung). Isonitrosocampher gab bei 240° Keton- und Nitrilspaltung, wobei als Zersetzungsprodukte Dimethylheptylensäurenitril, Camphersäureanhydrid und Ammoniak nachgewiesen werden konnten.

Das in unserem vorjährigen Berichte erwähnte Senfölglykosid des Goldlacksamens, das Glucocheirolin, haben Schneider und Schütz (Ber., Bd. 46, p. 2634) jetzt in reiner Form isoliert. Die Verbindung besitzt die Zusammensetzung $\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_{11}\text{NS}_3\text{K} + \text{H}_2\text{O}$ und stellt ein vollkommenes Analogon des Sinigrins (myrsonsäures Kalium) dar. Durch das Enzym Myrosin wird es glatt in Cheirolin zerlegt, Kochen in salzsaurer Lösung bei Gegenwart von Bariumchlorid spaltet ein Molekül Schwefelsäure ab und durch Silbernitrat verliert es in wässriger Lösung ein Molekül Glukose unter Bildung einer dem Senfölsilbersulfat analogen Silberverbindung. Hieraus schliessen die Verf., dass dem Glucocheirolin eine analoge Konstitution zukommt, wie sie Gadamer für das Sinigrin wahrscheinlich gemacht hat.



Thiourethane und Thiourethanäther von natürlich vorkommenden Senfölen, wie Allylsenfö, Benzylsenfö und Cheirolin, haben Schneider, Clibbens, Hüllweck und Steibelt (Ber., Bd. 47, p. 1248) dargestellt. Die Thiourethane, aus dem Senfö und Methyl- oder Äthylalkohol, wurden in das Silbersalz übergeführt und dieses dann mit Halogenalkylen umgesetzt. Synthetische Senföglykoside (aus Allylsenfö, Cheirolin und Benzylsenfö) gewannen die gleichen Verff. (Ber., Bd. 47, p. 1258) durch Einwirkung von Acetobromglucose auf die Silbersalze der Thiourethane.

Nach Versuchen von Schneider und Wrede (Ber., Bd. 47, p. 2038) lagert sich Phenol an Senföle, sowohl Phenylsenfö wie auch Allylsenfö, an, und zwar unter Bildung von Thiourethanen gemäss dem Schema:



Ätherische Öle.

Über die Verwendung der Viskosität als Konstante für die Beurteilung von ätherischen Ölen haben Quereigh und Moreschini (Rend. della Soc. chim. ital., Bd. 13, 1913) Versuche angestellt. Nach Ansicht der Verff sind die bisher benutzten Viskosimeter der verschiedensten Autoren nicht brauchbar; allein der Apparat von Scarpa soll sich bewährt haben. Ob die Bestimmung der Viskosität für die ätherischen Öle von Wert sein wird, lässt sich auf Grund des bis jetzt vorhandenen Materials noch nicht beurteilen.

Die Einwirkung von Natriumbisulfit auf die ungesättigten Bestandteile von ätherischen Ölen haben Dupont und Labaune (April-Ber. v. Roure-Bertrand fils, p. 3, 1913) untersucht. l-Pinen, Limonen, Styrol, also Kohlenwasserstoffe, reagieren nicht mit Bisulfit. Von besonderem Interesse ist, dass Bisulfit sich an Alkohole, wie Geraniol, Linalool, Terpeneol, Isopulegol und Zimtalkohol, anlagert. Diese Natriumbisulfitverbindungen sind sehr hygroskopische Körper, die schwer zu analysieren sind. Ester wie Geranylacetat, Cinnamylacetat, Äther wie Linalyläther, Cinnamyläther, sowie Zimtsäure und Isoeugenol bilden keine Bisulfitverbindung.

Von E. Böcker (Journ. f. prakt. Ch., Bd. 89, p. 199) ist eine Methode zur Bestimmung des Kohlenwasserstoffgehaltes konzentrierter Citronenöle ausgearbeitet worden, welche darin besteht, dass aus dem Öle das Citral durch Natriumsulfit herausgenommen wird und die übrigen Aromastoffe dann durch Auswaschen mit Alkohol entfernt werden. Die Stärke des Spiritus wird so gewählt, dass die Kohlenwasserstoffe nicht in Lösung gehen.

Im Bernsteinöl hat Károly (Ber., Bd. 47, p. 1016) Dihydrohemmellitol, C_9H_{14} , durch das Tribromid charakterisiert. Das Vorkommen von Dihydroisodurol, $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$, wurde durch die Oxydation mit Salpetersäure zu 1,3-Dimethylterephthalsäure wahrscheinlich gemacht. Von Terpenen wurde Camphen durch die Überführung in Isoborneol charakterisiert.

Im Harz von Daniella thurifera wies Lenz (Ber., Bd. 47, p. 1989) Cadinen durch das Dichlorhydrat nach.

Im russischen Calmusöl von Schimmel & Co. fanden Semmler und Spornitz (Ber., Bd. 46, p. 3700) ausser Pinen, Camphen und Campher ein Sesquiterpen vom Naphthalintypus und einen Sesquiterpenalkohol, der bei der Behandlung mit wasserabspaltenden Mitteln in einen Kohlenwasserstoff $\text{C}_{15}\text{H}_{22}$ überging. Das russische Calmusöl ist demnach verschieden von dem japanischen Öle, welches Thoms und Beckstroem untersucht

haben (Ber., Bd. 46, p. 3946). Diese Forscher hatten in dem Öle 1,25% Calameon und 6,6% Asaron gefunden, Verbindungen, welche in dem russischen Öle nicht nachgewiesen werden konnten.

Die nähere Untersuchung des von Schimmel & Co. aus dem Ceylon-Citronellöl isolierten leichten Sesquiterpens haben Semmler und Spornitz (Ber., Bd. 46, p. 4025) aufgenommen. Die von ihnen zur Isolierung des Sesquiterpens, dem sie den Namen Sesquicitronellen gaben, benutzte Fraktion enthielt ausserdem noch ein Paraffin und einen Sesquiterpenalkohol. Das Sesquicitronellen gehört zur Gruppe der aliphatischen Sesquiterpene mit vier doppelten Bindungen und weist eine ebenso bedeutende Exaltation der Molekularrefraktion auf wie das aliphatische Terpen Ocimen. Aus einer von 150 bis 165° (5 mm) siedenden Fraktion des Öles isolierte Elze (Chem. Ztg., Bd. 37, p. 1422) Farnesol.

Der Vorlauf des afrikanischen Copaivabalsamöls enthält nach Schimmel & Co. (April-Ber., p. 44, 1914) ein linksdrehendes Sesquiterpen, welches bei der Behandlung mit Salzsäuregas linksdrehendes Cadinendichlorhydrat liefert. Wir kennen jetzt also drei verschiedene Sesquiterpene, welche bei der Behandlung mit Salzsäure in linksdrehendes Cadinendichlorhydrat übergehen: l-Cadinen selbst, das d-Sesquiterpen aus westindischem Sandelholzöl und das afrikanische Copaivabalsamöl sowie das l-Sesquiterpen vom Siedepunkt 246 bis 251° aus afrikanischem Copaivabalsamöl. Diese Tatsache ist von Wichtigkeit besonders für den Nachweis von Cadinen in ätherischen Ölen, denn die Darstellung von Cadinendichlorhydrat allein kann nicht mehr als Beweis gelten.

In dem Öle von Dacryodes hexandra wiesen Schimmel & Co. (April-Ber., p. 46, 1914) l-Sylvestren nach.

Im Douglasfichtenöl fand Schorger (Journ. Am. Chem. Soc., Bd. 35, p. 1895) l- α -Pinen, l- β -Pinen, Limonen, Furfurol und Borneol. Das Galanumöl besteht nach Semmler und Jonas (Ber., Bd. 47, p. 2068) aus α -Pinen, β -Pinen, Myrcen, einem sauerstoffhaltigen Terpenderivat und einem tertiären Sesquiterpenalkohol, Cadinol, der bei der Wasserabspaltung in Cadinen übergeht. Aus dem Galgantöl schieden Fromm und Fluck (Lieb. Ann., Bd. 405, p. 181) Cineol durch das Cineoldijodidhydrat ab. Es wurden dann noch isoliert zwei Sesquiterpene, von denen das eine ein mit Cadinendichlorhydrat isomeres Chlorhydrat vom Schmelzpunkt 118° bildete und wahrscheinlich einen Sesquiterpenalkohol vom Schmelzpunkt 167°.

Ihre Untersuchungen über die flüchtigen Bestandteile der Hainbuchenblätter haben Curtius und Franzen (Lieb. Ann., Bd. 404, p. 93) fortgesetzt. Das zur Isolierung derselben eingeschlagene Verfahren war das folgende: Das Wasserdampfdestillat wurde mit Barytwasser alkalisch gemacht und der weiteren Destillation unterworfen. Da der bisher benutzte Weg zur Isolierung der Aldehyde, Fällung derselben mit m-Nitrobenzhydrazid ausichtslos erschien, so wurden die Aldehyde mit Silberoxyd in die entsprechenden Säuren verwandelt. Das in Lösung gegangene Silber wurde mit Baryt ausgefällt und die Alkohole und Ketone mit Wasserdampf übergetrieben. An flüchtigen Säuren wurden isoliert Ameisensäure und Essigsäure, daneben kommen noch in geringen Mengen einige in Wasser schwer lösliche Säuren vor, welche aus einer Hexylensäure nebst mehreren höheren Homologen bestanden. Von flüchtigen Aldehyden wurden gefunden Acetaldehyd, n-Butyraldehyd, Valeraldehyd und α,β -Hexylenaldehyd; ausserdem noch

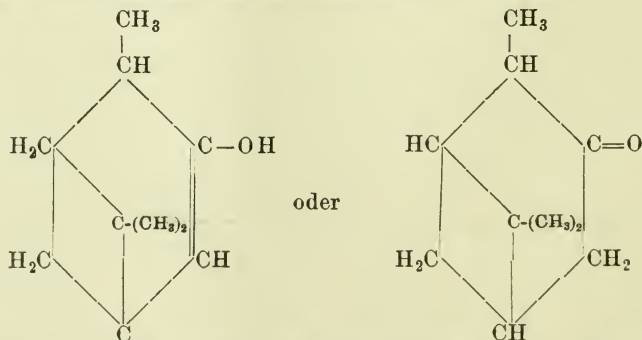
andere höhere flüchtige Aldehyde, deren höchstes Glied mindestens ein Nonylenaldehyd ist. Die Menge des α,β -Hexylenaldehyds ist ca. 15 bis 20 mal so gross als die der anderen Aldehyde zusammen. n-Butyraldehyd ist hier zum ersten Male in den Pflanzen nachgewiesen worden. Die flüchtigen Alkohole bestehen aus einem Gemisch von Butenol, Pentenol, Hexenol, einem Alkohol $C_8H_{14}O$ und einem oder mehreren höheren Alkoholen. Der Hauptbestandteil des Öles von *Hamamelis virginiana* ist nach Jowett und Pyman (Pharm. Journ., Bd. 91, p. 129) ein Sesquiterpen, $C_{15}H_{24}F_2$, vom Siedepunkt 259 bis 260°.

Im ätherischen Öle des Kaffees wiesen Bertrand und Weisweiler (C. r., Bd. 157, p. 212) Pyridin durch das charakteristische Pyridinsilicowolframat nach. Farnesol isolierten Schimmel & Co., aus dem Neroliöl (April-Ber., p. 71, 1914). Das im Perubalsamöl enthaltene Peruviol ist nach Schimmel & Co. (April-Ber., p. 75, 1914) identisch mit Nerolidol und wahrscheinlich ein Sesquiterpenalkohol der Formel $C_{15}H_{26}O$.

Das Ranunkel- oder Anemonenöl, welches nach den Feststellungen von Beckurts und H. Meyer Anemonin und Anemonencampher enthalten soll, hat Asahina (Ber., Bd. 47, p. 914) näher untersucht. Danach soll der Anemonencampher Beckurts aus Anemonin und einem Polymerisationsprodukt des Anemonins, Isoanemonsäure, bestehen. Durch katalytische Reduktion wurden an das Anemonin 2 Mole Wasserstoff angelagert. Da die Carbonylgruppe bei den von Asahina gewählten Versuchsbedingungen für gewöhnlich nicht angegriffen wird, so muss das Anemonin 2 Doppelbindungen enthalten, was aber mit der von H. Meyer aufgestellten Formel nicht übereinstimmt.

In einem spanischen Verbenaöl wurden von Schimmel & Co. (Okt.-Ber., p. 103, 1913) folgende Bestandteile nachgewiesen: l-Limonen, Cineol, ca. 30% Aldehyde und Ketone (Methylheptenon, Citral und Verbenon), weiter d-Citronellol, ein mit Phthalsäureanhydrid reagierender Alkohol und 40 bis 45% Sesquiterpenverbindungen.

Die Terpenfraktion des rechtsdrehenden Weihrauchöls besteht nach Schimmel & Co. (April-Ber., p. 96, 1914) aus α -Pinen, Camphen, Dipenten und p-Cymol. In den hochsiedenden Anteilen des Öles beobachteten Fromm und Autin (Lieb. Ann., Bd. 401, p. 253) einen neuen Alkohol, Olibanol, $C_{10}H_{16}O$, dem auf Grund des Abbaus zu Pinononsäure und seinen sonstigen Verhaltens eventuell nachstehende Formel zukommen dürfte.



Ein ätherisches Öl des ungarischen Tabaks (Tabakaroma) haben Halle und Přibram (Ber., Bd. 47, p. 1394) durch Extraktion gewonnen. In den

sauren Anteilen des Öles wurde Isovaleriansäure nachgewiesen, daneben wurden noch sauerstoffhaltige Anteile und ein Kohlenwasserstoff isoliert. Bei der Permanganatoxydation entstand aus dem Kohlenwasserstoff Terephthalsäure und Isobutyllessigsäure.

Ein von Aschan (ZS. f. angew. Ch., Bd. 26, p. 709) untersuchter Vorlauf eines finnländischen Kienöls enthielt: Aceton, Furan, Acetaldehyd und Propionaldehyd. Aschan ist der Ansicht, dass diese Verbindungen nicht aus den Terpenen und Harzen des Kienöls entstehen, sondern aus den gewöhnlichen Holzbestandteilen.

Bücherbesprechungen.

Pohl, R. und Pringsheim, P. — „*Die lichtelektrischen Erscheinungen.*“ Sammlung Vieweg. Tagesfragen aus den Gebieten der Naturwissenschaften und der Technik. Heft 1. Braunschweig, 1914, 114 S.

Die Sammlung, als deren erstes Bändchen vorliegende Schrift erscheint, macht sich zur Aufgabe, nicht die abgeschlossene, auch nicht einmal die relativ abgeschlossene, sondern die werdende Wissenschaft zur Darstellung zu bringen. Demgemäss wendet sie sich an den Fachmann, der sich für die eigene Arbeit auf nicht sehr weit entfernten Nachbargebieten Übersichten verschaffen will. Das Thema dieses Heftes hat sein naturwissenschaftliches Hauptinteresse in den engen Beziehungen des Photoeffekts zur neueren, elektrisch durchtränkten Atomistik. Diese ist denn auch der Auftakt, mit dem das Buch anhebt. Da es sich darum handelt, den durch eigene Untersuchungen erworbenen Standpunkt der Verf. zu vielfach ungeklärten Fragen zur Geltung zu bringen, so tritt die Teilung des Photoeffekts in den normalen und in den aktiven, den die Verff. selbst erstmalig beobachtet haben, in den Vordergrund. Der selektive Effekt als ausgesprochene Resonanzerscheinung ist der vom atomistischen Standpunkt interessanter; leider lässt sich aber bei ihm über das wichtige Charakteristikum der Anfangsgeschwindigkeit der Elektronen weit weniger aussagen als beim normalen Effekt. Drei Abschnitte über den Photoeffekt an Nichtleitern, in Gasen und über die grossenteils auch durch Gase bedingten Ermüdungs- und Erholungserscheinungen zeigen, dass in zahlreichen Fällen die lichtelektrischen Erscheinungen noch weit weniger durchsichtig sind als bei den reinen Metallen. Wie die Einleitung, so ist auch das letzte Kapitel überwiegend der Theorie gewidmet; die schwierigste, wenn auch noch keineswegs vollständig erledigte Frage ist daher die nach der bestimmten, endlichen Anfangsgeschwindigkeit der Elektronen.

Byk.

Wilke, A. — „*Die Elektrizität, ihre Erzeugung und ihre Anwendung in Industrie und Gewerbe.*“ 6. gänzlich umgearbeitete Auflage unter Mitwirkung mehrerer Fachgenossen bearbeitet und neu herausgegeben von W. Hechler, 476 Seiten und 2 Tafeln und 629 Abbildungen im Text, 1914, Leipzig, O. Spamer. 10 M. geb.

Die Neuauflage der bekannten Schrift des vor einiger Zeit verstorbenen Ingenieurs A. Wilke, die in ihrer allgemein verständlichen Darstellung das Verdienst hat, das Interesse weiterer Kreise an der Elektrizität und ihrer vielseitigen Anwendungsgebiete angeregt zu haben, ist von dem

Herausgeber nach manchen Richtungen in sehr dankenswerter Weise erweitert und ergänzt worden. Er hat ausser der Reduktion noch mehrere Kapitel selbständig neu verfasst, vor allem die einführenden Abschnitte über „Physikalische Grundlagen“ und „Elektrische Messmethoden und Messinstrumente“ sowie ein Kapitel über „Elektrizitätsdurchgang durch Gase und Radioaktivität.“

Ausser dem Herausgeber haben ferner noch grössere Beiträge geliefert Dr. A. Brückmann (Die Dynamomaschinen, Elektromotoren), H. Kyser (Die elektrischen Beleuchtungsanlagen, die Elektrizitätswerke), A. Neuburger (Elektrochemie), B. Monard (Die Glühlampen) und andere. Auch die Ausstattung des in anbetracht des reichhaltigen und wertvollen Inhalts sehr billigen Buches ist durchaus lobenswert, so dass man auch der neuen Auflage nur einen recht grossen und verständnisvollen Leserkreis wünschen kann.

H. Grossmann.

„Die elektrochemischen Patentschriften der Vereinigten Staaten von Amerika.“

Auszüge aus den Patentschriften zusammengestellt und mit ausführlichem Sach- und Namenregister versehen von Patentanwalt Dr. Ferdand. II. Band. Elektrolyse. 201 Seiten und 304 Figuren im Text, 1914, W. Knapp, Halle a. S. 18 M.

Der 44. Band der Sammlung Monographien der angewandten Elektrochemie umfasst die amerikanischen Patente über Alkali und Chlor, Chlorate, Bleichen und Desinfizizien, Anoden, Kathoden, Galvanoplastik, Galvanostegie, Diaphragmen und Apparate. Der deutsche Bearbeiter der amerikanischen Patentschriften weist darauf hin, dass häufig Patente in der amerikanischen Patentliste falsch eingereiht werden. Die Liste der Patente ist vollständig bis März 1913 und enthält bis zum Herbst 1913 noch im Nachtrage die Zahl der letzten Patente. Derartige Zusammenstellungen dürften ihrer leichten Zugänglichkeit wegen viel Arbeit, Zeit und Kosten ersparen und besitzen daher für die Kreise der praktischen Elektrochemiker ein bedeutendes wirtschaftliches Interesse.

H. Grossmann.

Raps, A. — „Elektrizität und Volkswohlfahrt.“ 138 Seiten mit 55 Figuren im Text, Berlin, 1914, Verlag von Georg Stilke. 2,50 M.

Der vorliegende Separatabdruck aus dem Jubiläumswerk „Soziale Kultur und Volkswirtschaft während der ersten 25 Regierungsjahre Kaiser Wilhelms II.“ gibt eine lebendig geschriebene und auch weiteren Kreisen verständliche Darstellung der zahlreichen Beziehungen der Elektrizität zum deutschen Wirtschaftsleben, das in der Tat durch die Erfolge der Elektrotechnik eine weitgehende Umgestaltung in den letzten Jahren erfahren hat. Von der Telegraphie und der Telephonie geht der Verf., der in der Siemens-Gesellschaft eine hervorragende Stellung bekleidet, zu den elektrischen Zentralen. Er schildert die Kraftübertragung in der Schwerindustrie, im Kleingewerbe und in der Landwirtschaft. Ausführlicher werden dann die elektrischen Bahnen und ihre Zukunftsaussichten, die Elektromedizin und die Elektrochemie behandelt, wobei vor allem die modernen Ozonwasserreinigungungsverfahren und die Methoden zur Verwertung des atmosphärischen Stickstoffs geschildert werden. Jedenfalls verdient die Schrift auch über den Tag hinaus Beachtung und sei vor allem denjenigen empfohlen, welche eine gute Übersicht über die modernen Bestrebungen und Erfolge der Elektrotechnik gewinnen wollen.

H. Grossmann.

Fortschritte der Metallographie vom Sommer 1913 bis Sommer 1914.

Von

W. Guertler.

Auch das letztvergangene Jahr hat die emsige Tätigkeit der praktischen Betriebe sowie der wissenschaftlichen Laboratorien zur Weiterentwicklung unserer metallographischen Kenntnisse noch mehr gesteigert. In segensreichem Zusammenwirken von Theorie und Praxis steht zweifellos gegenwärtig das englische „Institute of Metals“ an der Spitze, das trotz seines kurzen Bestehens eine sehr intensive und befruchtende Wirkung entfaltet. Neben Frankreich und Russland hat auch Italien mit grosser Energie die Bearbeitung der neuen Pläne aufgegriffen.

Da die immer neuen Bedürfnisse der Technik, unterstützt durch die wissenschaftlichen Erfahrungen, in rascher Entwicklung zur Verwendung immer komplizierterer Legierungen führen, für welche sich immer unübersichtlichere und sinnwidrigere Namen eingebürgert haben, so ist von verschiedenen Stellen aus gleichzeitig und automatisch das Bedürfnis entstanden, eine systematische Nomenklatur zu schaffen, ähnlich wie es notwendig war, als vor einigen Jahrzehnten die organische Chemie eine so plötzliche und rapide Entwicklung durchmachte. Die erste Anregung ist wohl auch hierzu vom „Institute of Metals“ und vom „Congress of the Association of Material Testing“ ausgegangen. Hier hat Robin (Mitteil. d. int. Verb. f. d. Materialprüf. d. Technik, Bd. 2, p. 1—4, 1912) umfangreiche Vorschläge zur Schaffung einer internationalen Nomenklatur gemacht. Das „Institute of Metals“ ernannte ein Komitee unter dem Vorsitz von Walter Rosenhain, dessen erster Bericht (Journ. of the Institute of Metals, Bd. 11, p. 45—56, 1914) nunmehr vorliegt. Die hier gemachten Vorschläge sind im allgemeinen ausserordentlich geschickt. Sie gestatten die Bildung relativ kurzer Worte, in denen dennoch für jede Legierung Kennzeichen der in ihr enthaltenen charakteristischen Bestandteile gegeben sind. Den Vorschlägen wäre nur noch zu wünschen, dass sie die Forderung spezifisch englischer Benennungen zugunsten internationaler Bezeichnungsweise fallen liesse, weil die Verwirrung nur erhöht werden würde, wenn jedes Sprachgebiet oder gar jede Nation für sich eine besondere Nomenklatur aufstellte. Die Kommission würde dann den zweifellos berechtigten Wünschen, die Burgess (Americ. Institute of Metals, 1913) und Guertler (Internat. ZS. f. Metallographie, Bd. 6, p. 23—29, 1914) in der Richtung gemacht haben, dass sie eine internationale Basis zur Schaffung neuer Nomenklatur verlangen, entgegenkommen. Die in der letzteren Arbeit enthaltenen positiven Vorschläge begegnen nach einer Notiz von Reinglass (Internat. ZS. f. Metallogr., Bd. 6, p. 286—287, 1914) zugleich den Anfängen einer Benennung, die bereits

in der älteren Literatur sporadisch aufgetreten sind. Ausserdem macht Moellendorf (Giess.-Z., Bd. 11, p. 28, 1914) im Anschluss an eine Beschreibung der gebräuchlichsten Bronzen den Vorschlag zur Einigung der deutschen und eventuell der internationalen Industrie auf etwa 20 Legierungen (Bronzen) an Stelle der bisher gebräuchlichen, die etwa 500 betragen.

Speziell in Deutschland ist die patentrechtliche Seite der Metallographie aktuell geworden dadurch, dass wir vor der Schaffung eines neuen Patentgesetzes stehen. Ein Aufsatz von Guertler (Techn. Rundschau, p. 87—88, 1913) weist darauf hin, dass nach der neueren wissenschaftlichen Definition sehr viele von unseren technisch wichtigen Legierungen chemische Produkte und deshalb nach dem bisherigen Wortlaut unseres Patentgesetzes einer Patentierung als Stoffe nicht fähig sind. Zu diesem Problem sind mannigfache Meinungsäusserungen von Patentanwälten und Metallographen erfolgt. Vgl. Benedicks (Internat. ZS. f. Metallogr., Bd. 4, p. 323—324, 1913), Müller (ebenda, Bd. 4, p. 324—325, 1913), Wobsa (ebenda, Bd. 4, p. 325 bis 326, 1913), Sieverts (ebenda, Bd. 4, p. 326, 1913).

Die metallographische wissenschaftliche Forschung hat sich gegenwärtig mit besonderem Interesse dem Problem der reinen Metalle, ihrem Molekularzustande und ihrer Polymorphie zugewandt. Benedicks (Ann. d. Phys., Bd. 42, p. 133—162, 1913 und Internat. ZS. f. Metallogr., Bd. 5, p. 107—112, 1913) hat die gegenwärtig so lebhaft diskutierte sogenannte Quantenhypothese zum Anlass genommen, darauf hinzuweisen, dass diese Hypothese weit verständlicher ist, wenn man nicht Ausnahmen der mechanischen Gesetze für die Atome der festen Körper annimmt, sondern, was weitaus plausibler ist, davon abgeht, die festen Körper ohne weiteres als einatomig zu betrachten, wozu tatsächlich auch gar keine Ursache vorliegt. Hier begegnen sich Benedicks' Anschauungen mit den von Smits aufgestellten Theorien (Versl. d. Koninkl. Akad. v. Wetenschappen, Amsterdam, Bd. 22, p. 642—654, 1914), die dieser in Gemeinschaft mit Leeuw (ZS. f. phys. Chem., Bd. 77, p. 367—379, 1911) an den Elementen Quecksilber, Phosphor und Zinn experimentell durchgearbeitet hat. Einen weiteren Ausbau dieser Theorie veröffentlichten Smits und Aten (Koninkl. Akad. van Wetensch., Amsterdam, Bd. 22, p. 1333—1350, 1914). Der Kernpunkt der Theorie besteht darin, dass zwei miteinander im Gleichgewicht stehende Phasen reiner Elemente jede aus verschiedenartigen Molekülen aufgebaut sind, die sich im Zustande gegenseitiger fester Lösung befinden und in ihrer relativen Menge von der Temperatur abhängig sind. Bedenken gegen Smits Ausführungen erhob Cohen (Versl. d. Koninkl. Akad. van Wetenschappen, Bd. 22, p. 779—780, 1914), worauf Smits (ebenda, Bd. 22, p. 993—996, 1914) antwortete. [Weitere Ausführungen dieser Theorie vgl. ferner bei Smits (ebenda, Bd. 16, p. 1167—1173, 1914 und Rev. Générale d. Sciences, März 1914) sowie in den experimentellen Untersuchungen am Phosphor (Koninkl. Akad. van Wetensch., Amsterdam, Bd. 16, p. 1174—1186, 1914).]

Andererseits hat Cohen mit seinen Schülern bei sorgfältigen Untersuchungen verschiedener Metalle unerwartete Allotropie bei denselben entdeckt, so zuerst beim Kupfer [Cohen und Helderma (Koninkl. Akad. van Wetensch., Amsterdam, Bd. 22, p. 779—780, 1914)], welche auf dilatometrischem Wege einen Umwandlungspunkt bei $71,7^{\circ}$ feststellen konnten. Die Studien von Cohen und Kröner (ZS. f. phys. Ch., Bd. 82, p. 587—611, 1913) ergaben das Resultat, dass das Tellur ebenso wie Phosphor,

Selen und Schwefel zu den dynamisch allotropen Stoffen gehört und das Gleichgewicht sich mit der Temperatur verschiebt. [Als einheitliches Element ist das Tellur nach den gleichzeitigen und im Resultat übereinstimmenden Versuchen von Pellini (*Rendic. d. Reale Acad. d. Lincei*, Roma, Bd. 21, p. 218—225, 1912) und Morgan (*Journ. Am. Chem. Soc.*, Bd. 34, p. 1669 bis 1675, 1912) anzusehen.] Da die alten Arbeiten über die Konstanten des Tellurs die Temperaturabhängigkeit des Molekularzustandes nicht berücksichtigten, so sind diese Daten sämtlich unzuverlässig. Beim Wismut ergaben die Studien von Cohen und Moesveld den Nachweis von zwei allotropen Wismutmodifikationen, die einen enantiotropen Umwandlungspunkt bei 75° besitzen; die Modifikation oberhalb dieser Temperatur besitzt ein erheblich grösseres Volumen als die andere. In diesem Falle lässt sich nicht allein die bei höherer Temperatur beständige β -Form unterkühlen, sondern auch, was ungewöhnlich ist, die bei tieferer Temperatur unbeständige α -Form überhitzen.

Bezüglich des bereits bekannten Gleichgewichtes zwischen tetragonalem und rhombischem Zinn findet Cohen (Koninkl. Akad. van Wetensch., Amsterdam, p. 839—840, 1913) Veranlassung, darauf hinzuweisen, dass der β - γ -Umwandlungspunkt des Zinns schon vor dessen Arbeiten bekannt war, und dass er selbst auf Grund der Untersuchungen von Degens die früher auf Grund der von Werigin, Lewkojeff und Tammann angenommene Temperatur von 195° auf den ungefähren Wert von 170° korrigiert habe.

Ferner haben Cohen und Helderman (Koninkl. Akad. van Wetensch., Amsterdam, Bd. 22, p. 1299—1301, 1914), veranlasst durch ähnliche Beobachtungen am Cadmium, auch bei dem neu entdeckten Umwandlungspunkt des Kupfers nach einer Abhängigkeit der Temperatur von der thermischen Vorbehandlung gesucht. Es zeigte sich beispielsweise, dass nach der Behandlung mit einem Elektrolyten der Umwandlungspunkt um einen Grad fiel. Eine andere Probe zeigte sogar bei konstanter Temperatur von etwa 69° allmähliche Volumenveränderungen, die für die Anwesenheit von mindestens zwei Modifikationen beweisend ist.

Ferner konnten Cohen und Helderman (Versl. Koninkl. Akad. Wetensch., Bd. 22, p. 420—425, 1913) durch Potentialmessungen an Cadmiumpräparaten, die durch Elektrolyse bei verschiedenen Temperaturen erhalten wurden, zeigen, dass je nach der Behandlung eine α -, eine β - und eine γ -Modifikation vorliegt und dass die technischen Präparate Mischungen von allen dreien sind. In einer nachfolgenden Abhandlung (Versl. d. Koninkl. Akad. Wetensch., Bd. 22, p. 1294—1299, 1914) konnten dieselben Autoren weiter zeigen, dass die Umwandlungstemperaturen zwischen α - und β -Cadmium sich beobachten lassen und von der Vorgeschichte des Präparats abhängen. Eine dritte Abhandlung setzt sich an Hand der neuen Resultate mit der bekannten sorgfältigen Untersuchung von Bijl auseinander und weist auch in den Cadmiumamalgamen analoge Komplikationen wie beim reinen Cadmium selbst nach (ebenda, Bd. 22, p. 122—131, 1914).

Zwei weitere Untersuchungen derselben Verfasser (ebenda, Bd. 22, 1913 u. p. 1301—1303, 1914) ergaben beim Zink, dass das gewöhnliche Zink sich in einem metastabilen Zustande befindet. Die bei hohen Temperaturen beständigen β -Modifikationen verwandeln sich bei tieferen Temperaturen nur sehr langsam in die α -Modifikation. Spezielle Untersuchungen an dem Zinkmaterial, das nach dem Schoopschen Metallspritzverfahren erhalten

wurde, zeigten, dass dieses im metastabilen Zustande sich befand und im Dilatometer eine grosse allmähliche Volumenverkleinerung zeigte.

Auf Grund des bisherigen Befundes kommt Cohen (Koninkl. Akad. van Wetensch., Amsterdam, Bd. 22, p. 631—634, 1914) zu der Schlussfolgerung, dass bei weiterer Ausdehnung der Versuche auf andere Metalle auch diese sich als im normalen Zustande metastabil herausstellen würden. Meistens sind offenbar Gemenge verschiedener Modifikationen vorhanden, deren gleichzeitige Anwesenheit durch die relativ geringe Umwandlungsgeschwindigkeit möglich ist. Durch Behandlung sehr fein zerriebenen Materials mit Elektrolyten lässt sich die Umwandlung beschleunigen und durch Beobachtungen der Volumenänderungen beobachten. Die bisher angegebenen physikalischen Konstanten dieser selben Metalle beziehen sich also auf undefinierte Zustände. Besonders bezüglich der verschiedenen Eigenschaften des Wisnits und der spezifischen Wärmen der verschiedenen Metalle dürften die neuen Feststellungen von besonderem Interesse sein. Natürlich erfahren auch die Zustandsdiagramme der Legierungen dieser Metalle neue Komplikationen. So deutet er auch die von Dippel (Drud. Annal., Bd. 42, p. 889 bis 902, 1913) gemachte Beobachtung über die Abhängigkeit spezifischer Wärme gewisser Legierungen von ihrer Abkühlungsgeschwindigkeit im Zusammenhang mit den Beobachtungen der Polymorphieerscheinungen.

Im Zusammenhang mit Cohens Resultaten ist es wohl nicht uninteressant, dass auch Briggs (ZS. f. phys. Ch., Bd. 17, p. 281—319, 1913) eine neue Kupfermodifikation, allerdings nur im kolloidalen Zustand, durch Elektrolyse erhalten haben will. Die von Smits, Kettner und de Gee (Koninkl. Akad. van Wetensch., Amsterdam, Bd. 22, p. 990—992, 1914) beobachteten pyrophoren Metallmodifikationen können ihre Eigenschaften ebensogut ihrer feinen Verteilung sowie der Anwesenheit oxydierter Gase wie dem Vorhandensein besonderer Modifikationen verdanken.

In engem Zusammenhang mit den von Cohen festgestellten Volumenänderungen unter dem Einfluss der Einwirkung von Elektrolyten stehen auch die Beobachtungen von Timofejew (ZS. f. phys. Ch., Bd. 86, p. 113 bis 128, 1913) an elektromotorischen Ketten, die aus Silber, Quecksilber, Zinkamalgamen und den entsprechenden Chloriden zusammengestellt waren. Es ergab sich, dass der Einfluss des Druckes sich durch die Gleichung

$$E\pi - E_0 = \pi(v_1 - v_2)$$

beschreiben lässt. Im übrigen ist die Umwandlung des Zinks unter Benutzung der pyrometrischen Methode von Laschtschenko (Journ. d. russ.-phys.-chem. Ges., Bd. 45, p. 552—557, 1913) neuerdings eingehend untersucht worden. Werner (ZS. f. anorg. Ch., Bd. 83, p. 275—321, 1913) untersucht den Polymorphismus des Nickels, Zinks, Zinn und Thalliums mit Hilfe von Bestimmungen der elektrischen Leitfähigkeit, der Thermokraft, Magnetisierbarkeit, des Wärmeinhalts und der mechanischen Eigenschaften. Es handelt sich in allen diesen Fällen um genauere Feststellungen bezüglich der bereits bekannten polymorphen Umwandlungspunkte. Beim Thallium wird auch die Abhängigkeit des Umwandlungspunktes bestimmt und dieselbe beim Zinn diskutiert. Besonders ist noch immer das Problem der Umwandlungspunkte des Eisens diskutiert. Broniewski (C. r., Bd. 156, p. 699—702, 1913) gibt Kurven der Thermokraft gegen Kupfer in Abhängigkeit von der Temperatur, die aber eigentlich nur den β - γ -Umwandlungssprung deutlich zeigen. Sehr erfreulich ist, dass am Bureau of Standards, Washington, Bur-

gess (Bull. Bur. of Standards, Bd. 10, p. 316—370, 1914) mit seinem Mitarbeiter Crowe mit den raffiniertesten Mitteln die experimentelle Behandlung der Frage von neuem aufgenommen hat. Das von ihm verwendete Eisen enthielt nur drei Tausendstel Prozent Kohlenstoff und vierzehn Tausendstel Prozent sonstige Gesamtunreinheiten. Auf den von ihm erhaltenen Kurven markiert sich die α - β -Umwandlung so scharf, dass an ihr schlechterdings wohl nicht mehr gezweifelt werden kann. Im übrigen haben verschiedene Untersuchungen von Ruer und Klesper (Ferrum, Bd. 11, p. 257—261, 1914) an verschiedenen Eisenlegierungen einen unzweifelhaften Nachweis der tatsächlichen Existenz einer γ - δ -Umwandlung des Eisens erbracht. Der Umwandlungspunkt liegt bei 1400°.

An den reinen Metallen hat Bekier (ZS. f. anorg. Ch., Bd. 78, p. 178 bis 182, 1912) die spontane Kristallisationsgeschwindigkeit gemessen. Sie besitzt, wie bei allen Metallen, sehr hohe Werte, eine Tatsache, die zu würdigen ist in Anbetracht der weiter unten behandelten, gegenwärtig so lebhaft diskutierten Frage über die Existenz amorpher Substanz in Metallegierungen.

Bezüglich neuerer Erfolge in der Reindarstellung von Metallen seien erwähnt die Urandarstellung von Rodenburg (ZS. f. anorg. Ch., Bd. 81, p. 122 bis 129, 1913), Vanadindarstellung von Prandtl und Manz (ebenda, Bd. 79, p. 209—222, 1913) und Ruff und Martin (ebenda, Bd. 80, p. 59—64, 1913), ferner von Beryllium durch Fichte und Jabelezynski (Ber., Bd. 46, p. 1604 bis 1611, 1913). Reines Wolfram ist durch die Glühlampenindustrie ein ganz alltägliches Produkt geworden. Die Herstellung speziell des duktilen Metalles ist ein heutzutage selbstverständlicher Erfolg der Behandlung, die die Masse bei der Erzeugung von Lampenfäden durchmachen muss (vgl. dazu auch Leiser (Verlag von Knapp, Halle, 222 S., 1910), Ruff (ZS. d. Ver. deutscher Ingenieure, Bd. 57, p. 1615—1620, 1913) und Kruh (Elektrotechn. u. Maschinenbau, Bd. 31, p. 313—319, 1913). Zur Erhöhung der Duktilität setzt man bekanntlich neuerdings Thorium zu. Die Eigenschaften solcher Legierungen mit bis zu 1 % Thorium hat Grotthus-Call (Metall u. Erz, Bd. 10, p. 844, 1913) untersucht.

Mit den vorhin erwähnten metastabilen Zuständen unserer gewöhnlichen Metalle, die rein chemischer Natur sind, sind natürlich nicht zu verwechseln die instabilen Zustände, durch welche feinkörniges, kalt bearbeitetes Material sich von dem grobkörnigen, ausgeglühten unterscheidet. Baucke (Int. ZS. f. Metallogr., Bd. 2, p. 243—257, 1912) hat Studien über die Instabilität dieser Art beim Blei und ihre Aufhebung durch Ausglühen angestellt. Auf weitere Forschungen auf diesem Gebiet werden wir weiter unten zurückkommen.

Seit der interessanten Studie Turners (Reports of the Brit. Assoc. Advanc. Science, 1913), welche zeigte, mit welcher Leichtigkeit sogar ziemlich hochstehende Metalle, wie Zink und Blei, sich aus Legierungen im Vakuum austreiben lassen, sind von verschiedenen Seiten Forschungen unternommen worden. So zeigte Berry (Proceed. of the Cambridge philos. Soc., Bd. 17, p. 31—33, 1913) die Verflüchtigung von Cadmium und Blei aus ihren Legierungen von Kupfer und Magnesium, und Fletcher (Journ. Chem. Soc. Lond., Bd. 103, p. 2097—2108, 1913) konstruierte einen Mikroofen, der ebenfalls zur Austreibung flüchtiger Bestandteile aus Legierungen dient. Mit diesem Ofen gelingt der Nachweis geringer Menge flüchtiger Metalle in Legierungen.

Die Zahl der neueren Konstitutionserforschungen binärer Systeme hat wesentlich nachgelassen, nachdem die leichter zu erforschenden Kombinationen immerhin in grossen Zügen aufgeklärt worden sind. Dafür beginnen die allgemeinen Gesetzmässigkeiten über Konstitution und Mikrostruktur mehr und mehr das Interesse in Anspruch zu nehmen. Gulliver (*Journ. of the Instit. of Metals*, Bd. 11, p. 252—272, 1914) hat in Fortsetzung seiner früheren Untersuchungen eine neue Veröffentlichung gebracht über die Zusammenhänge zwischen Konstitution und Abkühlungsgeschwindigkeit der Legierungen. Er weist ganz mit Recht darauf hin, dass der Kundige aus dem Anblick des Zustandsdiagramms nicht allein die Gleichgewichtszustände selbst für jede Temperatur und Zusammensetzung, sondern zugleich auch die Gleichgewichtsstörungen abzulesen vermag, die unter gewissen Bedingungen, speziell nach normaler Abkühlung, aus dem Schmelzfluss in der Legierung zurückbleiben müssen. Der Verf. gibt sogar quantitative Berechnungen für das zu erwartende Mass der Gleichgewichtsstörung und vernachlässigt dabei leider nur die Tatsache, dass gerade sehr schnelle Abkühlung, wenn es dabei gelingt, den Krystallisationsbeginn so lange hinauszuhalten, bis die Solidus unterschritten ist, unter Umständen sehr vollkommene Gleichgewichtszustände liefern kann. Die Mikrostruktur enthüllt täglich neue Gesetzmässigkeiten. Man erkennt, dass die allerverschiedensten Legierungen absolut identische Struktur haben können, wenn nur die krystallographischen Eigentümlichkeiten ihrer Strukturelemente und die Lagen der heterogenen Gleichgewichtskurven dieselben sind. Auf ein besonders eklatantes Beispiel dieser Art weist Guertler (*Intern. ZS. f. Metallogr.*, Bd. 4, p. 261—262, 1913) hin. Es handelt sich um die Eutektika Eisen-Eisen-carbid und Antimon-Kupferantimonid. Endell und Hanemann (*ZS. f. anorg. Ch.*, Bd. 83, p. 267—274, 1913) studieren die optische Orientierung einiger Metallschmelzen auf Grund einer neuen und sehr interessanten Methode, die auf Verwendung von polarisiertem Licht beruht. An neuen Erforschungen binärer Kombinationen der Metalle der zentralen hochschmelzenden Gruppe liegen folgende vor: Raydt (*ZS. f. anorg. Ch.*, Bd. 75, p. 58 bis 62, 1912) hat das Zustandsdiagramm der Gold-Silber-Legierungen von neuem untersucht und gefunden, dass die Liquiduskurve entgegen den älteren Untersuchungen von Roberts Austen und Kirke-Rose so verläuft, wie sie kürzlich von Jänecke festgestellt ist. Das System Silber-Mangan ist von Arrivaut (ebenda, Bd. 83, p. 193—199, 1913 u. C. r., Bd. 156, 1913) einer erneuten Untersuchung unterzogen worden. Im Gegensatz zu seinen eigenen früheren Befunden stellt sich jetzt heraus, dass das Silber durch Aufnahme von Mangan eine Reihe fester Lösungen bildet, die sich bis zur Zusammensetzung Ag_2Mn erstreckt. Das System Kobalt-Mangan ist von Hiege (*ZS. f. anorg. Ch.*, Bd. 83, p. 253—256, 1913) neuerdings untersucht worden. Die Untersuchung brachte den Nachweis ununterbrochener fester Lösungen zwischen Kobalt und Mangan mit einem Minimum der Schmelzkurve bei etwa 30 Atpr. Kobalt bei 1162° . Der Umwandlungspunkt des Kobalts wird durch Mangan stark erniedrigt und lässt sich bis zu einem Gehalt von 50 Atpr. verfolgen. Bis zu welchem Betrage die α -Kobaltkrystalle Mangan in fester Lösung aufzunehmen vermögen, ist noch ein offenes Problem. Ferner haben Raydt und Tammann (*ZS. f. anorg. Ch.*, Bd. 83, p. 246—252, 1913) einen Teil des Zustandsdiagrammes der Molybdän-Kobalt-Legierungen festgestellt. Bei Gehalten von 0—25% Molybdän existieren offenbar nur feste Lösungen.

Bei höheren Molybdängehalten tritt eine Eutektikale bei 1335° auf, die wahrscheinlich bis zu 62 % Molybdän reicht. Hier kann man eine intermediäre Krystallart von der Formel CoMo erwarten. Zur Aufklärung des Problems der Eisen-Nickel-Legierungen haben Schleicher und Guertler (ZS. f. Elekt., Bd. 20, p. 237—252, 1914) nach der resistometrischen Methode einige vorläufige Versuche unternommen, die zur Aufdeckung neuer Phasengrenzkurven in diesem System zwischen 25 und 35 % Nickel und zwischen 500 und 900° geführt haben. Eine Deutung dieser Erscheinungen wird erst an Hand weiterer Messungen an benachbarten Konzentrationen möglich sein. Die Untersuchung von Rudge (Proc. Roy. Soc. Lond., Bd. 90 A, p. 19 bis 25, 1914) an einem natürlichen meteoritischen Nickeisen sind von besonderem Interesse durch den geringen Gehalt (6,9 %) an Nickel. Da die Struktur in der Hauptmasse α -Eisenkrystalle mit zwischengelagerten Tafeln von α -Nickelkrystallen zeigte, so kann man in Übereinstimmung mit der allgemeinen, gegenwärtig bestehenden Annahme etwa 6 % als Grenze der Sättigungsgrenze der α -Eisenkrystalle gegenüber Nickel annehmen. Die Konstitution der Palladium-Nickel-Legierungen hat Heinrich (ZS. f. anorg. Ch., Bd. 83, p. 322—328, 1913) aufgeklärt. Er fand ununterbrochene feste Lösungen mit einem Minimum der Schmelzkurve bei etwa 35 Atpr. Palladium und 1265° . Eine Osmium-Platin-Legierung empfiehlt Zimmermann (Transact. of the americ. electro-chemic. Soc., Bd. 34, p. 391—392, 1913) als Platinersatz. Die Konstitution des Systemes Palladium-Wasserstoff hat Sieverts (ZS. f. phys. Ch., Bd. 88, p. 103—127, 1914) neuerdings behandelt. Er bestimmte die Absorption unter Atmosphärendruck zwischen 100 und 1500° . Mit der Steigung der Temperatur auf 1800° fällt die Absorption und bleibt dann bis 0 praktisch konstant. Es handelt sich um ganz normale Aufnahme in fester Lösung. Die Löslichkeit in flüssigem Palladium ist geringer als in den Palladiumkrystallen beim Schmelzpunkt, weshalb das Metall bei der Kristallisation nicht spritzt.

Holt (Proc. Roy. Soc. Lond., Bd. 90 A, p. 226—237, 1914) schliesst aus seinen Beobachtungen über die Auflösungs geschwindigkeit von Wasserstoff in Palladium (wohl nicht ganz mit Recht) auf die Existenz zweier Zustandsformeln dieses Metalles. Palladiumschwarz gibt im Gegensatz dazu einen vollständig regelmässigen Verlauf der Absorption. Im gewissen Gegensatz hierzu stehen die Ergebnisse von Halla (ZS. f. phys. Ch., Bd. 86, p. 496 bis 505, 1914). Doch muss hier bezüglich der Einzelheiten auf das Original verwiesen werden. Die Diffusion von Wasserstoff in Eisen behandeln Charpy und Bonnerot (C. r., Bd. 156, p. 394—396, 1913). Sie fanden, dass trotz reichlichen Durchgangs von Wasserstoff durch das Metall die Löslichkeit selbst sehr gering ist, wobei der Wasserstoff zugleich eine nicht unwesentliche raffinierende Wirkung auf das Metall ausübt.

Die Umwandlungspunkte des Eisens haben Honda und Takagi (Scientif. Reports Tohoku Univ., Bd. 1, p. 207—217, 1912) mit Hilfe thermischer und magnetischer Messungen untersucht, ohne allerdings ein wesentliches neues Resultat auf diesem viel bearbeiteten Gebiete erzielen zu können.

Das System Eisen-Kohlenstoff ist durch die Untersuchung von Wittorf (ZS. f. anorg. Ch., Bd. 79, p. 1—70, 1913) Gegenstand neuer lebhafter Diskussionen geworden. Wittorf behauptet die Existenz einer ganzen Reihe neuer Carbide meist mit nur sehr engen Stabilitätsgebieten; besonders wichtig ist die Frage der von Wittorf behaupteten Stabilität des Cementites bei

sehr hohen Temperaturen. In einer Entgegnung hat Hanemann (ebenda, Bd. 84, p. 1—23, 1913) nachgewiesen, dass gegenwärtig alle Behauptungen Wittorfs zum wenigsten als nicht bewiesen gelten können. Hilpert und Paunescu (Ber. d. Chem. Ges., Bd. 46, 1913, 3479—3486) haben Mangan-Karbid durch Behandeln von Manganpulver mit Methan bei 600—900° erhalten. Ruff hat an seinen Untersuchungen des Eisencarbides neue Untersuchungen über die Carbide aller Eisencarbide angeschlossen (Ber., Bd., 46, p. 394—400, 400—413, 1913, Bd. 45, p. 3139—3148, 1912) und die Carbidbildung der verschiedenen Systeme untersucht. Bezüglich der Einzelheiten muss auf die Originale verwiesen werden. Die metallographischen Untersuchungen, die Hanemann (Intern. ZS. f. Metallogr., Bd. 4, p. 248 bis 256, 1913) an einigen antiken Eisenfunden ausgeführt hat, sind für die Kinetik des Systems Eisen-Kohlenstoff von grossem Wert, weil sie die ausserordentliche Beständigkeit metastabiler Zustände in diesem System lehren. Giolitti und Boyer (Kais. Techn. Gesellschaft, 1908) schreiben die Bildung von Netzstruktur in hypoeutektoiden Stählen der Keimwirkung der zuerst gebildeten Ferritkristalle auf die nach und nach hinzutretenden gleichartigen Massen zu. Carpenter (Proc. of the Cleveland Inst. of Engin., p. 120—145, 1913) hat diese Probleme in aufklärenden Forschungen über das Anschwellen des Gusseisens bei wiederholten Erhitzungen und Abkühlungen in oxydierenden und reduzierenden Gasen zum Abschluss gebracht und Mittel zur Abhilfe gegeben. Die Erscheinung beruht auf einem allmählichen oxydierenden Zerfressen.

Die Konstitutionserforschung derjenigen ternären Systeme, an denen Eisen und Kohlenstoff mit einem dritten Element beteiligt sind, haben in letzter Zeit wesentlich Neues nicht gebracht. Von Charpy und Cornu existieren eine Reihe von Untersuchungen, die sich mit dem Einfluss des Siliciums auf die Graphitausscheidung (C. r., Bd. 156, p. 1616—1618, 1913), auf die Löslichkeit des Kohlenstoffs im Eisen (ebenda, Bd. 157, p. 901—903 1913) und die Lage der Umwandlungspunkte des Systems Eisen-Kohlenstoff beziehen (ebenda, Bd. 156, p. 1240—1242, 1913 u. Bd. 157, p. 319—323, 1913). Wegen der letzteren Frage entstand eine Diskussion mit Vigouroux, welcher bezüglich des Einflusses des Siliciums auf die Temperatur und Intensität der thermischen Effekte der verschiedenen im System Eisen-Kohlenstoff auftretenden Umwandlungen wesentlich andere Resultate erhielt als die vorhergenannten Verff. Eine Aufklärung der widerstreitenden Ansichten ist zunächst nicht möglich, da genügende Auskünfte über die sonst vorhandenen Unreinheiten, über die Beziehungen der einzelnen gefundenen Daten zum gesamten ternären Zustandsdiagramm und genauere notwendige Einzelheiten über die Versuchsführung fehlen.

Brown (Proc. of the Staffordsh. Iron and Steel Inst., Bd. 28, p. 127 bis 156, 1913) stellte ebenfalls Untersuchungen an über den Einfluss des Siliciums auf die Löslichkeit von Kohlenstoff in den Eisenkrystallen. Zusatz von 2 % Silicium erniedrigt die Löslichkeit des Kohlenstoffs auf etwas weniger als die Hälfte, Zusatz von 4,84 % Silicium aber nur auf etwas mehr als die Hälfte. Den Einfluss des Mangans behandelt Stadeler (ZS. f. anorg. Ch., Bd. 81, p. 61—69, 1913). Seine Materialien waren dem praktischen Betrieb entnommen und enthielten nur 0,3—0,7 % Mangan, so dass dessen Wirkungsweise nur in relativ geringem Masse hervortreten konnte. Die Untersuchungen von Guillet (C. r., Bd. 156, p. 1774—1776, 1913) erstrecken

sich auf den Einfluss gleichzeitiger Zusätze von Nickel und Chrom auf die Umwandlungspunkte des Stahles unter gleichzeitiger Beobachtung der Mikrostrukturen. Im Gegensatz zu den reinen Nickelstählen und auch zu den Chrom-Mangan-Stählen zeigten die Stähle der hier behandelten Gruppe nicht die Möglichkeit, einfache Beziehungen zwischen Zusammensetzung und Struktur aufzustellen. Bei gleichem Kohlenstoff- und Chromgehalt vermehrt Nickelzusatz die eutektoide Struktur. Ein unzweifelhafter Einfluss des Chroms auf die Lage der Umwandlungspunkte der Nickelstähle erscheint nach der thermischen Methode nicht nachweisbar, immerhin scheint die Phasenhysteresis durch Chrom erhöht zu werden.

Guillaume, der Verfasser zahlreicher Untersuchungen über die Dilation und Umwandlung der Nickelstähle, hat eine Broschüre speziell über die Nutzenanwendung in der Uhrmacherei veröffentlicht, welche von Wanach (ZS. f. Instrumentenkunde, Bd. 34, p. 23—27, 1914) ausführlich kritisch referiert ist. Untersuchungen von Schlesinger (Stahl u. Eisen, Bd. 33, p. 929—939, 1913) vergleichen die Qualitäten zahlreicher hochlegierter Schnelldrehstähle der verschiedensten Fabrikate und gelangt zu einem speziellen Lob der deutschen Fabrikate. Gesetzmässige Zusammenhänge zwischen der Zusammensetzung und den Qualitäten lassen sich aus den Ergebnissen noch nicht ableiten. Carnevali (Rass. Miner. Metallurg. e Chimica, Bd. 39, p. 21—24, 1913) untersucht die Ursachen technischer Misserfolge, die bei einigen Gusseisensorten aufgetreten sind. Bei hohem Phosphorgehalt ist spezielle Vorsicht bezüglich der Temperatur und der thermischen Behandlung notwendig. Erhitzung auf mehr als auf 900° erzeugt Perlit unmittelbar am Eisen-Phosphor-Eutektikum, wodurch eine Struktur entsteht, die in hohem Grade brüchig ist. Auch der Sauerstoffgehalt als Quelle von fehlerhaftem Material wird noch immer lebhaft diskutiert. Leider ist das Problem der besten analytischen Methode für diesen Zweck noch nicht befriedigend gelöst.

Über einige ternäre Nickellierungen liegen Untersuchungen von de Cesaris vor. In einer ersten Untersuchung (Gazz. Chim. Ital., Bd. 43, p. 586—609, 1913), behandelt er das System Silber-Gold-Nickel. Im binären System Nickel-Gold werden thermisch und mikrographisch die gegenseitigen Sättigungsgrenzen der beiden Komponenten in kristallinem Zustande zu 8 und 80 Gew.-Prozent Nickel festgestellt. Im binären System Silber-Nickel besteht im flüssigen Zustand eine Mischungslücke, die durch Zusatz von Gold sich verringert und bei einem Gehalt von 50 bis 55 % Gold sich schliesst. Die eutektische Kurve im ternären System besitzt ein Maximum. Im ternären System Silber-Kupfer-Nickel (ebenda, Bd. 43, p. 365—380, 1913) wird ebenfalls die Mischungslücke zwischen Silber und Nickel durch Kupferzusatz verringert und bei mittleren Kupfergehalten geschlossen. Das vollständige ternäre Zustandsdiagramm wird mitgeteilt. Im ternären System Gold-Kupfer-Nickel (Gazz. chim. ital., Bd. 44, p. 27—36, 1914) ist das Kupfer sowohl mit Nickel wie mit Gold in kristallinen Zustände in allen Verhältnissen mischbar. Die Verschiebung der Sättigungsgrenze zwischen den Gold- und Nickelkristallen durch Kupfer wird durch Anlassversuche mikrographisch sehr genau festgelegt.

Carpenter (Intern. ZS. f. Metallogr., Bd. 3, p. 170—175, 1912) vergleicht in einer sehr interessanten Studie die Konstitution der Systeme Kupfer-Zink, Silber-Zink und Silber-Cadmium. Es zeigen sich höchst auffällige

und lehrreiche Analogien, besonders bezüglich der β -Phase, welche in allen drei Systemen ein Zustandsfeld nur bei höheren Temperaturen besitzt, so dass bei Abkühlung jedesmal eine eutektoidale Aufspaltung der β -Kristallart in die benachbarten Kristallarten α und γ auftritt. Es lässt sich übrigens auch das System Kupfer-Aluminium in diese Betrachtungen mit eingliedern, weil auch dieses eine ganz analoge Kristallart β enthält. Ihre eutektoiden Zerfallsstrukturen hat Portevin (Intern. ZS. f. Metallogr., Bd. 4, p. 257—266, 1913) in einer Reihe sehr schöner Photogramme illustriert. Ferner hat Hoyt (Journ. of the Instit. of Metals, Bd. 10, p. 235—274, 1913) festgestellt, dass zwischen den beiden β -Phasen der Systeme Kupfer-Zinn und Kupfer-Zink, die beide eine eutektoidale Spaltung erleiden, eine gegenseitige feste Löslichkeit in allen Verhältnissen besteht, wodurch die Analogien zwischen allen diesen β -Phasen noch deutlicher hervortreten. Ein gleiches Resultat haben die von Carpenter und Edwards (Intern. ZS. f. Metallogr., Bd. 2, p. 209—242, 1912) ausgeführten, sehr umfassenden Konstitutions- und Eigenschaftsuntersuchungen des Systems Aluminium-Kupfer-Zink. Ferner haben Dunn und Hudson (Journ. of the Instit. of Metals, Bd. 11, p. 151—168, 1914) gezeigt, dass bei Zusatz von Vanadium bis zu 1 % zu den gewöhnlichen Messinglegierungen das Vanadin ebenfalls von den β -Kristallen in fester Lösung glatt aufgenommen wird. Dasselbe gilt schliesslich auch von Untersuchungen von Read und Greaves (ebenda, Bd. 11, p. 169—213, 1914) für Zusätze von Nickel zu Aluminium-Kupfer-Legierungen mit bis zu 10 % Nickel, wobei allerdings bei höheren Zusätzen augenscheinlich noch eine oder mehrere neue Phasen auftreten, deren Wesen noch nicht aufgeklärt werden konnte. Im Zusammenhang mit den Konstitutionsuntersuchungen geben die Verf. auch ausführliche Untersuchungen über die physikalischen und technischen Eigenschaften dieser Legierungen. Analoge Untersuchungen über die Wirkung von Phosphorzusätzen auf dieselben Aluminium-Nickel-Legierungen hat Read (Journ. of the Instit. of Metals, Bd. 10, p. 344—370, 1913) veröffentlicht. Die Phosphorzusätze erreichten nur 1 %, aber bei diesem Element genügt ein solcher Betrag schon, erhebliche Mengen einer neuen phosphidischen Kristallart zwischen den Aluminium-Kupfer-Kristallen zur Erscheinung zu bringen.

Der eutektoidale Zerfall der β -Kristalle muss natürlich bei der thermischen Behandlung aller dieser Legierungen von grösster Bedeutung sein. Huntington (Journ. of the Instit. of Metals, Bd. 8, p. 126—148, 1912) behandelt die Einwirkung höherer Temperaturen auf die Zugfestigkeit von Kupfer, Messing und Bronze. Die Kupferlegierungen zeigen grosse Analogien mit Kupfer und grosse Verschiedenheiten gegenüber dem Eisen. Goldberg (Giess.-Zeit., Bd. 11, p. 30—31, 1914) fand, dass Bronze mit 4 % Zinn und 1 % Zink im gegossenen Zustande sehr verschiedene mechanische Eigenschaften haben, je nachdem, ob sie zu heiss oder in zu heisse Formen gegossen sind. Schlechte Qualität kann durch Ausglühen bei 900° wieder aufgehoben werden. Ebenso untersuchen Goerens und Dumont (Ferrum, Bd. 10, p. 21—27, 1912) die Einflüsse des Bearbeitungsgrades der Glüh Temperatur und Glühdauer auf die Festigkeit und Dehnung echter Bronzen. Sie finden das interessante Resultat, dass eine Erhitzung auf 315° vollkommen genügt, in kürzester Zeit die durch die Bearbeitung hervorgerufenen Eigenschaftsveränderungen vollständig wieder aufzuheben. Untersuchungen, die Giolitti (Reale Accad. Scienz.

Torino, p. 1—6, 1910/1911) an prähistorischen Bronzen anstellte, haben uns gelehrt, durch mikrographische Untersuchungen an diesen Jahrtausende alten Stücken heute noch die Art der Herstellung und der thermischen und mechanischen Behandlung festzustellen [vgl. dazu auch Foote und Buell (Am. Journ. of Science, Bd. 34, p. 128—132, 1912), Untersuchungen an antiken echten Bronzen mit 3 bis 12% Zinn]. Ferner zeigten Untersuchungen von Garland (Journ. of the Instit. of Metals, Bd. 10, p. 329—343, 1913) an antiken Kupfergegenständen, dass auch hier sich die durch zu rasche Abkühlung hervorgerufenen Gleichgewichtsstörungen und die durch mechanische Bearbeitung hervorgerufene Kornverfeinerung durch die Jahrtausende erhalten hatten.

Dewrance (ebenda, Bd. 11, p. 214—234, 1914) untersucht den Einfluss von Blei auf die Festigkeitseigenschaften von Bronzen und gelangt zu dem interessanten Resultat, dass das Blei trotz seines niedrigen Schmelzpunktes doch die Festigkeit bei erhöhten Temperaturen zu steigern vermag. Vits (Das Metall, Bd. 5, p. 42—50, 1914) rühmt die mechanischen Eigenschaften einer Reihe neuer Bronzen von sehr komplizierter Zusammensetzung. Es handelt sich um Messinge, denen geringe Mengen Aluminium, Eisen, Mangan, Zinn und Blei gleichzeitig zugesetzt werden. Die von Norton und Gillett (Journ. of phys. Ch., Bd. 18, p. 70, 1914) ausgeführten Bestimmungen der Schmelzpunkte verschiedener technischer Legierungen aus Kupfer-Zinn und Blei haben wissenschaftlich wenig Interesse. Sehr wertvoll sind die Studien von Stead und Stedman (Journ. of the Inst. of Metals, Bd. 11, p. 119—150, 1914) über den Grad, bis zu welchem die Eigenschaften von Messing durch geschickte oder ungeschickte Behandlung beeinflusst werden können.

Für die Kupfer-Zinn-Legierungen haben ausserdem Puschin und Baskow (Journ. d. russ. phys.-chem. Ges., Bd. 45, p. 746—752, 1913) die vollständige Kurve der elektrischen Leitfähigkeit gegeben. Sie bestätigen im wesentlichen die älteren Feststellungen und decken sich auch im grossen und ganzen mit den gleichzeitigen Messungen von Ledoux (C. r., Bd. 155, p. 1249, 1912) über dasselbe System. Diese Untersuchungen beweisen definitiv, dass wir nicht hoffen dürfen, in diesen Legierungsreihen gute Leiter aufzufinden.

Der Einfluss des Arsens auf die Eigenschaften des Kupfers ist gegenwärtig Gegenstand lebhafter Diskussionen. Johnson (Journ. of the Instit. of Metals, Bd. 10, p. 275—303, 1913) findet, dass sich der schädliche Sauerstoffgehalt des Kupfers durch Arsenzusatz paralysieren lässt, dass aber immer noch im Produkt gewisse Mängel bestehen bleiben, die man dann durch weiteren Zusatz von Silicium oder zugleich billiger und besser von Ferrosilicium in sehr kleinen Mengen beheben kann. Nach den Untersuchungen von Greaves (ebenda, Bd. 7, p. 218—245, 1912) steigt mit wachsendem Arsengehalt die Sauerstoffaufnahme des Kupfers, und seine Walzfestigkeit nimmt ab. Bei 0,5% Arsen ist Kupfer brüchig. Antimonhaltiges Kupfer verhält sich ähnlich, nur bewirkt ein geringer Sauerstoffgehalt zunächst eine Verbesserung der Dehnbarkeit. Puschin und Dischler (ZS. f. anorg. Ch., Bd. 80, p. 65—70, 1913) geben die Kurve der elektrischen Leitfähigkeit und des Temperaturkoeffizienten. Die Erniedrigung des Kupfers durch Arsenzusätze ist ausserordentlich stark. Auch Johnson (Rep. of the brit. Ass. of the Advancem. of Science, 1913) betont die Notwendigkeit, beim

Kupfer regelmässig mit grosser Genauigkeit den Arsen- und Sauerstoffgehalt zu kontrollieren. Farrow (ebenda, 1913) hat die Untersuchung des Zustandsdiagrammes Kupfer-Sauerstoff fast bis zum Kupferoxyd ausgedehnt und die Dissoziationsdrucke in Abhängigkeit von der Zusammensetzung und Temperatur bestimmt. Slade und Farrow (Proc. Roy. Soc. Lond., Bd. 87, p. 524—534, 1912) haben die Dissoziationsdrucke der Mischungen von Kupfer und Kupferoxydul genau bestimmt. Das letztere schmilzt im Vakuum bei 1210° . Mischungen von 20—95 % Kupferoxydul spalten sich bei 1195° in zwei flüssige Schichten.

Ebenso haben Friedrich und Waehlert (Metall u. Erz, Bd. 10, p. 976—979, 1913) das Zustandsgramm des Systems Kupfer-Schwefel durch Bestimmung der Sättigungsgrenzen der beiden aneinander abgesättigten Schmelzschichten bis zu 1500° hinauf ergänzt. Bei gleichzeitiger Anwesenheit von Sauerstoff und Schwefel entsteht schweflige Säure, für welche Sieverts und Bergner (ZS. f. phys. Ch., Bd. 82, p. 257—270, 1913) die Abhängigkeit von Löslichkeit und Druck bestimmt haben. Es besteht Proportionalität zwischen der gelösten Menge und der Quadratwurzel des Querschnitts.

Raydt und Tammann (ZS. f. anorg. Ch., Bd. 83, p. 257—266, 1913) ist es geglückt, durch Anwendung sehr hoher Drucke dem Dampfdruck des Zinkes so sehr entgegenzuwirken, dass es gelang, das vollständige Zustandsdiagramm bis zum reinen Eisen hin zu entwerfen. Nach diesen Untersuchungen existiert eine eisenreiche intermediäre Kristallart nicht. Es liess sich auch die Abhängigkeit der Eisenumwandlungspunkte vom Zinkzusatz feststellen.

Die Untersuchung des binären Systems Aluminium-Zinn von Lorenz und Plumbridge (ZS. f. anorg. Ch., Bd. 83, p. 344—370, 1913) erstreckt sich nur auf drei Legierungen, für welche die Liquiduskurve und die eutektischen Temperaturen erneut festgestellt wurden. Czako (C. r., Bd. 156, p. 140—142, 1913) gibt das Zustandsdiagramm der Aluminium-Vanadin-Legierungen und behauptet die Existenz der Verbindungen Al_3V und AlV . In den Aluminium-Kupfer-Legierungen tritt bei der Unterdrückung des eutektoiden Zerfalls der β -Kristalle durch Abschreckung ebenso wie bei analoger Behandlung der γ -Kristalle im Stahl Zwillingsbildung und Härtung ein. Wir haben hier bei den verschiedensten Legierungen ein neues Beispiel für das Auftreten allgemeiner Erscheinungen, die die gleichen sind, wenn nur die durch das Zustandsdiagramm ausgedrückten Bedingungen die gleichen sind. Eger (Intern. ZS. f. Metallogr., Bd. 4, p. 29—128, 1913) hat eine sehr vollständige und genaue Konstitutionsuntersuchung des Systems Aluminium-Zink-Magnesium durchgeführt. Es muss bezüglich der Einzelheiten auf das Original verwiesen werden. Vogel (ZS. f. anorg. Ch., Bd. 84, p. 323 bis 339, 1913) hat seine Untersuchungen verschiedener Cer-Legierungen auf die Systeme Cer-Silicium und Cer-Wismut ausgedehnt. Die besondere Eigentümlichkeit des ersteren Systemes bildet die Existenz von vier intermediären Kristallarten Ce_4Bi_3 , Ce_3Bi , CeBi und CeBi_2 , von denen die ersteren drei ganz enorm hohe Schmelzpunkte bei beziehungsweise 1630° , 1400° und 1525° haben. Auch im System Cer-Silicium besteht eine Verbindung CeSi mit einem maximalen Schmelzpunkt bei 1500° .

Mathewson und Scott (Intern. ZS. f. Metallogr., Bd. 5, p. 1—60, 1913) haben eine vollständige Konstitutionsuntersuchung des Systems Zink-

Wismut-Cadmium durchgeführt. Zusatz von Cadmium verringert die Mischungslücke, die im flüssigen Zustand zwischen den Metallen Zink und Wismut existiert, und schliesst sie, wenn die Zusammensetzung etwa 50 % Cadmium erreicht. Im übrigen bildet sich bei der Erstarrung der ternären Mischung ein ternärer eutektischer Punkt aus, der nur um wenige Prozent Zink von dem binären eutektischen Punkt des Systemes Cadmium-Zink abweicht. In ähnlicher Weise hat Campbell (Proc. of the Am. Soc. for Test. Mater., Bd. 13, p. 630—668, 1913) die Konstitution einer grossen Reihe Kupfer-Zinn-Antimon- und Blei-Zinn-Antimon-Legierungen gegeben. Die Antimon-Blei-Zinn-Legierungen sind in einer umfangreichen Arbeit erschöpfend von Heyn und Bauer (Verhandl. d. Ver. z. Beförder. d. Gewerbefleiss., p. 235, 1914) behandelt worden. Sie geben auf der Basis einer vollkommenen Klärung der Konstitutionsfrage vollständige und sehr anschauliche Diagramme der technischen und physikalischen Eigenschaften sämtlicher Mischungsverhältnisse. Bruni und Sandonini (ZS. f. anorg. Ch., Bd. 78, p. 273—297, 1912) geben das Zustandsdiagramm des ternären Systemes Magnesium-Cadmium-Zink, welches besonders dadurch von Interesse ist, dass eine Verbindung von Magnesium und Cadmium existiert, welche mit beiden Komponenten feste Lösungen bildet, und durch die Verschiebung der Gleichgewichte durch Zinkzusatz uns einen Einblick in das noch sehr unaufgeklärte Problem intermetallischer Molekularverbindungen innerhalb der kristallinen Lösungen gestattet. Knight und Joyner (Journ. Chem. Soc., Bd. 103, p. 2247—2262, 1913) haben eine partielle Untersuchung des Systemes Quecksilber-Silber-Zinn durchgeführt. Die Schwierigkeiten der Gleichgewichtseinstellung bei den notwendigerweise relativ niedrigen Temperaturen rufen hier Erscheinungen kontinuierlich langsam fortschreitender Veränderungen hervor, die zu einem vorläufigen Abbruch der Untersuchungen führten. In einer späteren Untersuchung hat sich dann Knight (ebenda, Bd. 105, p. 639—644, 1914) zur Erforschung dieser langsamen Veränderungen zunächst auf Silber-Zinn beschränkt. Er konnte nachweisen, dass ohne irgendwelche Oxydationen oder sonstige Reaktionen mit der Umgebung sich hier rein interne Umlagerungen vollziehen, die mit einer Volumenkontraktion von 0,4 % und deshalb wahrscheinlich mit der allmählichen Bildung einer intermediären Kristallart verbunden sind. Sieverts und Oehme (Ber., Bd. 46, p. 1238—1246, 1913) haben am System Zinn-Quecksilber eingehende Untersuchungen über die Löslichkeit des Quecksilberdampfes im flüssigen Zinn festgestellt. Die Versuche gaben einen neuen Beweis für die Einatomigkeit des gelösten Quecksilbers. Um die allmählichen Volumenveränderungen in Amalgamen in Abhängigkeit von Temperatur und Zeit zu verfolgen, hat Würschmidt (Verhandl. d. Deutschen physik. Ges., Bd. 14, p. 1065—1087, 1913 u. ebenda, Bd. 15, p. 1027—1036, 1913) einen besonderen Apparat konstruiert. Die umfangreichen Versuchstabellen, die bei den Amalgamen des Quecksilbers, Zinkes, Bleies, Zinns, Wismuts und Natriums erhalten wurden, müssen im Original eingesehen werden. Ebenso wie die dilatometrischen Veränderungen lassen sich auch Anomalien der spezifischen Wärme verfolgen. Solche haben in zwei parallelen Untersuchungen Dippel (Drudes Annal., Bd. 42, p. 889—902, 1913) und Richter (ebenda, Bd. 42, p. 779—795, 1913) an Zinn-Wismut-, Blei-Wismut- und Aluminium-Kupfer-Mangan-Legierungen untersucht. Sie sind zweifellos auf allmähliche interne Konstitutionsverschiebungen zurückzuführen. Im System Thallium-Wismut haben Kurnakow,

Zemczuzny und Tararin (Journ. d. russ. phys.-chem. Ges., Bd. 45, p. 300 bis 329, 1913) ausgedehnte thermische, mikrographische und resistometrische Untersuchungen sowie Bestimmungen der Härte und Fließbarkeit durchgeführt. Diese Versuche zeigen übereinstimmend, dass die in diesem System auftretende Verbindung eine unbestimmte Zusammensetzung hat. Dasselbe System behandelt, allerdings mit einem abweichenden Resultat, Whitford (Phys. Review, Bd. 35, p. 144—147, 1912). Er fand auf der Leitfähigkeitskurve eine Spitze bei der Zusammensetzung Bi_5Tl_3 , was allerdings die Existenz einer Verbindung nach einfachen stöchiometrischen Verhältnissen beweisen würde. Die Untersuchung von Lorenz und Plumbridge (ZS. f. anorg. Ch., Bd. 83, p. 228—242, 1913) über die Systeme Cadmium-Zink, Cadmium-Zinn und Zinn-Zink gibt eine summarische Wiederholung der bekannten Zustandsdiagramme zugleich mit einer Feststellung der Liquiduskurve des aus ihnen gebildeten ternären Systems. Ausführlich sind die Cadmium-Zinn-Legierungen in zwei zusammengehörigen Untersuchungen von Guertler (Intern. ZS. f. Metallogr., Bd. 2, p. 90—102 u. 172—177, 1912) und Schleicher (ebenda, Bd. 2, p. 76—89, 1912) behandelt. Hier ergab sich, dass eine Reihe thermischer Effekte, die unterhalb der eutektischen Temperatur in den erstarrten Legierungen beobachtet wurden, nicht der Bildung einer intermediären Kristallart, sondern dem Zerfall der festen Lösungen von Cadmium in γ -Zinn zuzuschreiben ist. Dies Resultat ist durch Untersuchungen von Mazzotto (Modena, Soc. Tipograf. Modenese, 1912) bestätigt worden. Das Zustandsdiagramm der Palladium-Antimon-Legierungen gibt Sander (ZS. f. anorg. Ch., Bd. 75, p. 97—106, 1912). Das Zustandsdiagramm ist recht kompliziert, es existieren eine ganze Reihe von intermediären Kristallarten: Pd_3Sb mit dem Schmelzpunkt 1220° und PdSb mit dem Schmelzpunkt 800° , ferner PdSb_2 mit dem Schmelzpunkt 680° und eine Kristallart mit etwa 35 bis etwa 39 Atpr. Antimon, die sich bei 840° peritektisch bildet und bei 530° wieder zu einem Eutektoid zerfällt. Palladium nimmt reichliche Mengen Antimon in fester Lösung auf. Bei einer Untersuchung des Zustandsdiagramms der Thallium-Tellur-Legierung weist Chikashige (ZS. f. anorg. Ch., Bd. 78, p. 68—74, 1912) die Existenz der Verbindung Te_2Tl_3 und TeTl nach. Das Zustandsdiagramm der Arsen-Cadmium-Legierungen hat Zemczuzny (Intern. ZS. f. Metallogr., Bd. 4, p. 228—247, 1913) bis zu hohen Cadmiumgehalten verfolgen können und die Existenz der beiden Arsenide Cd_3As_2 mit einem Schmelzpunkt von 721° und CdAs_2 mit einem Schmelzpunkt von 621° festgestellt. Die letztere Kristallart zeigt starke Neigung zu Unterkühlung. In ähnlicher Weise haben Parravano und Cesaris (Gazz. chim. Ital., Bd. 42, p. 341—345, 1912 u. Intern. ZS. f. Metallogr., Bd. 2, p. 70—75, 1912) das Zustandsdiagramm der Arsen-Antimon-Legierungen bis zu 40 % Arsen verfolgen können und nachgewiesen, dass das Arsen bis zu diesem Gehalt einfach von den Antimonkristallen in fester Lösung aufgenommen wird. Eine Untersuchung von Heike (Intern. ZS. f. Metallogr., Bd. 6, p. 209—211, 1914) bringt den Nachweis, dass Arsen und Wismut im flüssigen Zustand ineinander löslich sind, und schon von geringen Arsengehalten an dieses als primäre Kristallisation auftritt, während sekundär praktisch reines Wismut kristallisiert. Erwähnt seien schliesslich noch einige Arbeiten, die bereits mehr auf das metallurgische Gebiet hinüberführen. So gibt Pélabon (C. r., Bd. 156, p. 705—707, 1913) das Zustandsdiagramm $\text{PbS—Sb}_2\text{S}_3$, Friedrich (Metall u. Erz, Bd. 11, p. 196—200,

1914) die thermische Analyse durch das ternäre System Natrium-Nickel-Schwefel und (ebenda, Bd. 11, p. 160—167, 1914) die Konstitution der Systeme $\text{Cu}_2\text{S-Na}_2\text{S}$, $\text{Cu}_2\text{S-Ni}_2\text{S}_3$ und $\text{Cu}_2\text{S-Ni}_2\text{S}$, ferner Haan (ebenda, Bd. 10, p. 831—835, 1913) das Zustandsdiagramm des Schnittes FeS-SnS , Jaeger und van Klooster (ZS. f. anorg. Ch., Bd. 78, p. 245—268, 1912) Studien über natürliche und künstliche Sulfantimonite und Sulfarsenite und Allen und Crenshaw (ebenda, Bd. 79, p. 125—189, 1912) eine genaue Untersuchung der stabilen und instabilen Formen der Sulfide von Zink, Cadmium und Quecksilber.

Fortschritte auf dem Gebiete der chemischen Komplexverbindungen. I.

1. Juli 1913 bis 1. Juli 1914.

Von

Fritz Ephraim.

I. Einleitung.

Das vergangene Jahr war für die Komplexchemie eine Zeit ruhiger Fortentwicklung. Die Frage nach der Natur der „Nebervalenzen“ wird, wenn auch langsam, ihrer Lösung entgegengeführt. Ein wichtiger Fortschritt ist darin zu sehen, dass es nach den neueren Untersuchungen Werners nunmehr als erwiesen gelten kann, dass in sterischer Hinsicht ein Unterschied zwischen Haupt- und Nebervalenzen nicht besteht; damit ist natürlich nicht gesagt, dass auch in jeder anderen Beziehung schon alle Schranken zwischen den beiden Bindungsarten gefallen sind. Von wesentlicher Bedeutung für die Aufklärung der Übergänge von Haupt- zu Nebervalenzen versprechen Versuche zu werden, die nunmehr in systematischer Weise über die wechselnde Valenzkraft der Nebervalenzen unternommen werden und mit denen z. B. Pfeiffer, Tschugaeff, sowie Ephraim Erfolge erzielt haben.

Besonderes Interesse verdient jedoch die Beobachtung Rosenheims, dass durch eine sehr starke Häufung von Nebervalenzen die Hauptvalenzen in ihrer Betätigung ganz behindert werden können. Wertvolle Resultate zeitigte die (nicht mehr neue) Einbeziehung der basischen und der sauren Salze in den Kreis der Komplexverbindungen in den Händen Weinlands und auch Pfeiffers. Schliesslich haben verschiedene Forscher (Tschugaeff, Ley u. a.) unsere Kenntnis der „inneren Komplexverbindungen“ beträchtlich erweitert. Dass auch in rein präparativer Hinsicht unsere Kenntnis von den Komplexverbindungen vermehrt wurde, ist selbstverständlich.

Neue Methoden zur Erkennung oder Isolierung von Komplexverbindungen wurden nicht veröffentlicht. Die thermische Analyse ist diesmal weniger benutzt worden als im letzten Jahre. Erwähnt mag werden, dass Biron, Nikitin und Jacobson (Journ. d. russ. phys.-chem. Ges., Bd. 45, p. 2002) mit Erfolg die Volumkontraktion bei der Vermischung organischer Flüssigkeiten zur Konstatierung von Verbindungen verwendeten; in mehreren Fällen fanden sie das Maximum der Kontraktion bei einem Mischungsverhältnis von 50 Molekularprozenten. Sehr dankenswert ist es schliesslich, dass Shibata und Urbain (C. r., Bd. 157, p. 593) der Spektrochemie der Komplexsalze durch systematische Untersuchung von 24 Kobaltianen grössere Aufmerksamkeit geschenkt haben, wie dies im Vorjahre schon Luther und Nikolopoulos getan hatten. Ich muss mich darauf beschränken, auf diese Arbeit hinzuweisen, da sie in einem anderen Kapitel der „Fortschritte“ zuständig ist. —

Die im folgenden benutzte Einteilung der Komplexverbindungen entspricht nicht streng theoretischen Gesichtspunkten, scheint aber für das zu referierende Material am übersichtlichsten.

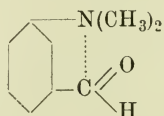
II. Ammine und verwandte Verbindungen.

F. Ephraim (Ber., Bd. 46, p. 3103) hat seine Untersuchungen über die Bindungsfestigkeit der Neutralteile in komplexen Verbindungen

fortgesetzt. Als relativen Massstab dieser Bindungsfestigkeit benutzte er die Dissoziationstemperatur der Verbindungen. Durch Messung der Ammoniak-tension einer grossen Anzahl von Nickelhexamminverbindungen konnte er feststellen, dass zwar die Salze „starker“ Säuren das Ammoniak in festerer Bindung enthalten als diejenigen „schwacher“ Säuren, dass aber ein vollkommener Parallelismus zwischen Säurestärke und Bindungsstärke nicht besteht. Dagegen besteht ein solcher zwischen den Dissoziationstemperaturen der Nickelamine und den Sublimationstemperaturen der Ammoniaksalze, auch der Phosphoniumsalze, was ja auch einleuchtend ist, da die Ammoniak-salze als Amminverbindungen mit dem Ion $[H \cdot (NH_3)]^+$ den Nickelamminsalzen $[Ni(NH_3)_x]^+$ strukturell vergleichbar sind. — Um weiterhin den Einfluss des Neutralteils auf die Beständigkeit komplexer Anionen zu untersuchen, prüfte er (Ber., Bd. 47, p. 1828) in ähnlicher Weise die Dissoziationstemperaturen der sauren Chloride organischer Basen $[Cl(HCl)]X$ und fand, dass bei tertiären aromatischen Basen die Natur der Base auf die Dissoziationstemperatur des sauren Chlorides von sehr geringem Einfluss ist. Die „Basisstärke“ kommt für die Bildung saurer Salze überhaupt nicht in Betracht, denn z. B. Din- nitrodimethylanilin ist zu einer solchen Bildung mehr befähigt als Mono- nitrodimethylanilin. Die folgende Tabelle enthält die Temperaturen, bei denen die sauren Chloride einiger solcher Basen die Tension von 350 mm besitzen:

Das saure Chlorid der Base	hat 350 mm Tension bei Temp.	Das saure Chlorid der Base	hat 350 mm Tension bei Temp.
p-Brom-diäthylanilin	92,5 ⁰	m-Chlor-dimethylanilin . .	42 ⁰
p-Nitroso-diäthylanilin . . .	59 ⁰	p-Nitroso-dimethylanilin .	42 ⁰
Diäthylanilin	58 ⁰	Chinolin	41 ⁰
2,4-Dinitro-dimethylanilin .	56,5 ⁰	Cinchinon	39,5 ⁰
Dimethylanilin	54 ⁰	m-Nitro-dimethylanilin . .	39,5 ⁰
o-Brom-dimethyltoluidin .	53,5 ⁰	p-Nitro-dimethylanilin . .	39,5 ⁰
Dimethyl- α -naphthylamin	52 ⁰	p-Brom-dimethylanilin . .	39 ⁰
Pyridin	42,5 ⁰	m-Dimethylamino-benz-	
2-Nitro-dimethyltoluidin . .	42 ⁰	aldehyd	15 ⁰

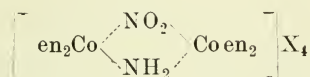
Größere Abweichungen von der Mitteltemperatur, wie z. B. beim m-Dimethylaminobenzaldehyd treten dann auf, wenn die Möglichkeit einer innerkomplexen Bindung der Aminogruppe an einen anderen Substituenten des Benzolringes vorhanden ist:



Schliesslich untersuchte Ephraim gemeinsam mit R. Linn (Ber., Bd. 46, p. 3742) den Einfluss einer Variation des Neutralteils auf die Beständigkeit der Komplexverbindungen, indem bei Metallammoniak das Ammoniak systematisch durch Amine ersetzt und die Amintension dieser Verbindungen gemessen wurde. Es ergab sich, dass bei diesen Komplex- verbindungen die Natur des Centralmetalls einen ganz ähnlichen Einfluss auf die Beständigkeit ausübt, wie dies früher bei den Ammoniakaten beob- achtet wurde, d. h. dass das Atomvolumen des Centralmetalls eine wesent- liche Rolle für die Beständigkeit spielt, wenigstens bei Nickel-, Kobalt-, Eisen-

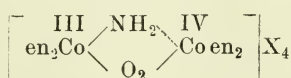
und Manganverbindungen, während Zink- und Kupfersalze ein besonderes Verhalten zeigen. Unter Berücksichtigung der Atomvolumina und Dissoziationstemperaturen ergeben sich für die Beständigkeit aller Komplexe Verhältnisse, die von der Natur des Neutralteils weitgehend unabhängig sind. Ohne wesentliche Beziehung zu der von den Neutralteilen ausgeübten Nebenvalenzenenergie erweisen sich deren Siedepunkte, elektrische Dissoziationskonstanten und die Dielektrizitätskonstanten, wahrscheinlich auch die kritischen Drucke der flüssigen Neutralteile. Dagegen zeigen die Quotienten aus kritischer Temperatur und kritischem Druck, sowie auch die Molekularvolumina der Neutralteile einen unverkennbaren Parallelismus mit der Beständigkeit der Komplexe. Ein wichtiges Resultat der Untersuchung, auf dessen Herleitung hier leider nicht näher eingegangen werden kann, besteht schliesslich darin, dass sich alle Beständigkeitsverhältnisse in das gerade Gegenteil umkehren, wenn man von komplexen Kationen zu komplexen Anionen übergeht. — Mit ähnlichen Fragen hat sich auch W. Biltz (ZS. f. anorg. Chem., Bd. 83, p. 163, 177) beschäftigt, der begonnen hat, die Stabilitätsverhältnisse der Ammine beim thermischen Abbau zu ermitteln.

Die Identität von Neben- und Hauptvalenzbindung, wenigstens in sterischer Beziehung hat A. Werner (Ber., Bd. 46, p. 3674) in folgender origineller Weise aufs neue bewiesen. Er hat zwei isomere Formen der Verbindungsreihe



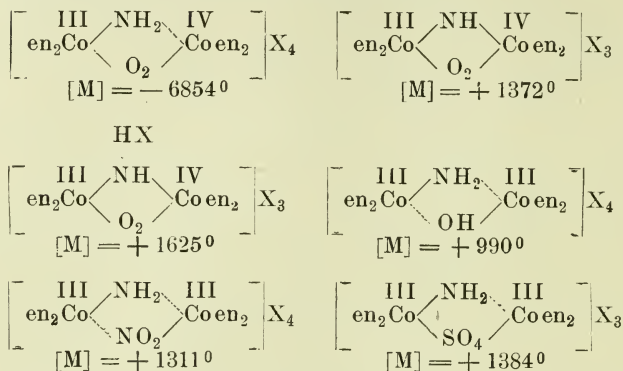
darzustellen vermocht, von denen eine sich in aktive Spiegelbildisomere spalten lässt, während die andere hierzu nicht imstande ist. Diese Verbindungen enthalten zwei strukturell gleich gebaute asymmetrische Kobaltatome und sind daher in ihren Isomeriefällen mit der Weinsäure zu vergleichen. Die durch intramolekulare Kompensation inaktive und nicht spaltbare Reihe entspricht der Mesoweinsäure, die Spaltung der anderen Reihe lässt sich mit Hilfe von d-Bromcamphersulfosäure vollziehen. Vom rein valenzchemischen Standpunkt aus sind nun die beiden Kobaltatome nicht gleichwertig gebunden, denn das eine ist mit der Hauptvalenzbindung an die Nitrogruppe, mit der Nebenvaleenzbindung an die Aminogruppe gekettet, während bei dem anderen die Bindungsverhältnisse umgekehrt liegen. Da sich aber dem experimentellen Verhalten nach die beiden Kobaltatome als völlig strukturidentisch verhalten, so ergibt sich hier wieder die von Werner schon wiederholt gezogene Folgerung, dass kein prinzipieller Unterschied zwischen Haupt- und Nebenvaleenzbindung bestehen kann, wenigstens in sterischer Hinsicht.

Weitere Spaltungsversuche hat Werner (Ber., Bd. 47, p. 1961) an Verbindungen der Formel



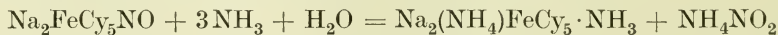
ausgeführt. Es sind hier vier aktive und zwei racemische Reihen vorauszusehen; bisher wurden zwei aktive und eine racemische Reihe erhalten. Die aktiven Formen sind so beständig, dass sie in verschiedene andere Verbindungsreihen übergeführt werden können, ohne ihre Aktivität einzubüssen.

Das Drehungsvermögen, das bei allen diesen Verbindungen ein ungewöhnlich grosses ist, erleidet bei solchen Substitutionen enorme Veränderungen. Im folgenden findet sich eine Zusammenstellung der erhaltenen Verbindungsgruppen mit ihren molekularen Drehungswinkeln:



Von besonderem Interesse sind ferner Werners (Ber., Bd. 47, p. 2171) Versuche über die Spaltung von Verbindungen der Formel $[\text{C}_2\text{O}_4\text{Co en}_2]\text{X}$. Hier gelang es ihm nämlich durch blosses Fällung eines Gemenges von Racemat und optisch-aktiver Verbindung mit Alkohol und Äther eine Spaltung auch des racemischen Gemisches zu erreichen. Zuerst fällt aktives Salz von der Drehungsrichtung des dem racemischen zugesetzten aktiven Salzes aus, aus der Mutterlauge erhält man dann die entgegengesetzte Form. Diese Erscheinung wurde auch beim Dinitrodiäthylendiaminkobaltchlorid beobachtet, ja, sie tritt auch dann auf, wenn die racemische Lösung der Dinitroklasse mit aktivem Salz der Oxaloklasse versetzt wird, das heisst, wenn man als aktives Impfmateriel dem Racemat ein aktives Salz einer anderen Verbindungsreihe zusetzt. Es ist nicht einmal nötig, dass das zugesetzte Impfmateriel das gleiche Zentralatom enthält, sondern man kann z. B. racemisches Chromsalz durch Zusatz von aktivem Kobaltsalz und Fällung mit Alkohol spalten. Die Bedeutung einer solchen Methode liegt auf der Hand, wenn auch ihre theoretische Deutung noch nicht mit Sicherheit gegeben werden kann. —

Cyanoammine des Eisens hat Manchot untersucht. Er hatte früher (Ber., Bd. 45, p. 2869) gezeigt, dass die Reaktion zwischen Ammoniak und Nitroprussidnatrium quantitativ nach der Gleichung

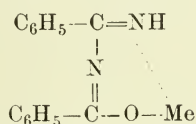


verläuft. Gemeinsam mit P. Wöringer (Ber., Bd. 46, p. 3514) wiederholte er nun diese Reaktion mit Aminen anstatt des Ammoniaks und fand ein ganz analoges Verhalten. Am lebhaftesten reagiert Methylamin, weniger lebhaft Dimethylamin, nur schwach Trimethylamin; aromatische Amine und Pyridin sind wirkungslos. Da meist bei Gegenwart überschüssigen Natriumhydroxyds gearbeitet wurde, so entstanden statt der Dinatriummonaminsalze gleich die Trinatriumverbindungen, z. B. Na_3FeCy_5 , CH_3NH_2 . Mit Äthylendiamin wurde eine Dinatriumverbindung erhalten, die die Base teils als Kation, teils komplex gebunden enthält, und der Manchot und Wöringer die Formel $\text{Na}_2(\text{NH}_3\text{CH}_2)[\text{CH}_2\text{NH}_2, \text{FeCy}_5]$ zuerteilen. Übrigens lässt sich auch eine Pyridinverbindung, $\text{Na}_3[\text{FeCy}_5, \text{C}_5\text{H}_5\text{N}]$ erhalten.

wenn man die analoge Ammoniakverbindung mit Pyridin umsetzt. Alle diese Verbindungen sind dadurch bemerkenswert, dass sie das Amin nicht nur gegen Stickoxyd wieder eintauschen, sondern auch gegen Kohlenoxyd, so dass nunmehr eine ganze Klasse von Eisensalzen vorliegt, die ähnlich dem roten Blutfarbstoff Kohlenoxyd zu binden vermögen. —

H. Ley hat gemeinsam mit F. Werner (Ber., Bd. 46, p. 4040) seine Studien über die Bildung innerer Komplexsalze fortgesetzt. Sie erhielten mit Hilfe von Cyanursäure kein inneres, sondern nur ein offenes anionischkomplexes Kupfersalz von violetter Farbe und der Konstitution $\text{Na}_2[\text{Cu}(\text{C}_3\text{H}_2\text{N}_3\text{O}_3)_4]$; ferner gewannen sie ein rotes Ammoniakat des Kupferdimethylecyanurats,

$\text{RN} \begin{array}{c} \diagup \text{NH}_3 \\ \text{Cu} \\ \diagdown \text{NH}_3 \end{array} \text{RN}$ (N bedeutet den Rest $(\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_3\text{N}_3)$); dies Ammoniakat vermag unter Blaufärbung noch Ammoniak zu addieren, der aber sehr lose gebunden ist. Ebenso wenig wie diese Verbindungen konnten Acylharnstoffe oder Dibenzamid, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, innere Komplexsalze liefern, ersetzt man aber im Dibenzamid ein Sauerstoffatom durch die NH-Gruppe, so wird die Bildung eines innerkomplexen bräunlichen Cuprisalzes und eines leuchtend gelben Nickelsalzes von der Formel



ermöglicht — Für Biuret ergab die Untersuchung, dass das Kupferatom erst dann Wasserstoffatome ersetzen kann, wenn gleichzeitig Alkalimetall in das gleiche Biuret-Molekül eingetreten ist; der schon früher bekannten Verbindung $\text{K}_2\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_2\text{N}_3\text{H}_2)_2$ vermochten Ley und Werner noch eine zweite, $\text{KCuC}_2\text{H}_2\text{O}_2\text{N}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ an die Seite zu stellen; diese, ein basisches Salz, bildet rotviolette Krystalle. Sie schlagen für die Konstitution der diesen Verbindungen zugrunde liegenden Anionen folgende Formulierung vor:

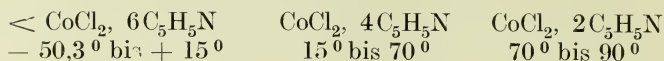


Von Arbeiten mehr präparativer Natur sind schliesslich folgende besonders erwähnenswert:

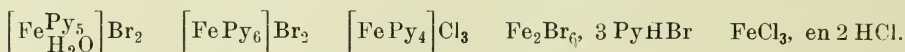
Nachdem Traube bereits früher gezeigt hatte, dass wässrige Lösungen von Äthylendiamin die Hydroxyde zweiwertiger Metalle, meist in bestimmten Verhältnissen, zu lösen vermögen, gelang ihm nunmehr gemeinsam mit Loewe (Ber., Bd. 47, p. 1908) die Isolierung der Verbindung $[\text{Ni}(\text{OH})_2]$ durch Eindampfen der Lösung im Vakuum. Diese Verbindung ist bemerkenswert als eine der sehr wenigen bekannten freien Basen, die den zahlreichen bekannten Amminen zugrunde liegen. Die Hydroxyde anderer Metalle verlieren beim Eindampfen der Lösung das Äthylendiamin wieder oder verändern sich anderweitig. Dass gerade die Nickelverbindung am beständigsten ist, steht mit den Beobachtungen Ephraims über die Beständigkeit der Ammoniakate in bestem Einklang.

Die Existenzgebiete von Kobaltchlorid-Pyridinverbindungen haben Pearce und Moore (Journ. Am. chem. Soc., Bd. 50, p. 218) unter-

sucht. Sie ermittelten bei Gegenwart von Pyridin die folgenden Verbindungen und ihre Beständigkeitsgrenzen:



Oberhalb 90° ist nur CoCl_2 beständig. — In ähnlicher Weise fanden Mathews und Benger (Journ. of phys. Chem., Bd. 18, p. 264), dass zwischen Kupferacetat und Pyridin nur die beiden Verbindungen $\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2, \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ und $\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2, 4\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ beständig sind. Costachescu (Ann. scient. Univ. Jassy, Bd. 8, p. 16) stellte eine Reihe von Chromsalzen mit dem Komplex $[\text{Cr}^{\text{Py}_4}_{\text{F}_2}]^+$ dar, ferner beschreibt Spacu (Ann. scient. Univ. Jassy, Bd. 8, p. 24) eine Anzahl komplexer Eisensalze, deren Haupttypen die folgenden sind:



Er findet, dass die Beständigkeit solcher Verbindungen von den Ammoniak- über die Pyridin- zu den Äthylendiaminderivaten zunimmt. Auch Ammine der Eisensulfate hat er (Ann. scient. Univ. Jassy, Bd. 8, p. 162) dargestellt. — In Lösungen von Quecksilberchlorid, Äthylamin und Äthylammoniumchlorid sind bei Zimmertemperatur nach R. Widman (Ark. för Kemi, Bd. 5, No. 1) als Bodenkörper beständig die Verbindungen $\text{HgCl}_2, \text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$; $\text{HgCl}_2, 2\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$; $\text{Hg}_2\text{Cl}_3\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}$; $\text{Hg}_3\text{Cl}_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{N})_2$; $\text{Hg}_5\text{Cl}_6(\text{C}_2\text{H}_5\text{N})_2$.

Kolb (ZS. f. anorg. Ch., Bd. 83, p. 143) untersuchte die Additionsprodukte von Antipyrin an Nitrate der seltenen Erden. Während Lanthan-, Cero- und Samariumnitrat drei Moleküle der Base aufnehmen, addiert Thornitrat nur $2\frac{1}{2}$, dagegen Erbiumnitrat vier und Zirkonnitrat sogar sechs Mol. Antipyrin. Auch einige Ammoniakate von Zirkon- und Thornitrat werden beschrieben. — Einige sonst nicht beständige Schwermetallnitrite konnte Scagliarini (Gazz. chim. ital., Bd. 43, II, p. 452, 457, 461) in Form von Doppelverbindungen isolieren, so das Magnesium- und Mangannitrit, ferner Mercuri-, Zink- und Cadmumnitrite mit Hexamethylentetramin und viel Krystallwasser, ferner Nickel-, Kupfer- und Kobaltonitrit mit Pyridin. Die Tendenz des Hexamethylentetramins, stark krystallwasserhaltige Salze zu bilden, zeigt sich auch in den Palladodoppelnitriten mit zweiwertigen Metallen, die Scagliari u. Rossi (Atti dei Linc. [5], Bd. 22, II, p. 506) beschrieben haben, und die alle dem Typus $\text{MPd}(\text{NO}_2)_4, 8\text{H}_2\text{O}, 2\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}_4$ angehören.

Schliesslich haben Tschugaëff und Lebedinski (ZS. f. anorg. Ch., Bd. 83, p. 1) auch komplexe Rhodiumverbindungen untersucht und die Dioximine des dreiwertigen Rhodiums denen des Kobalts völlig analog gefunden, die sie an Stabilität sogar noch übertreffen. Das Dimethylglyoxim, das einzige bisher in Betracht gezogene Dioxim, lieferte ihnen zwei Reihen von Verbindungen, nämlich die einsäurige Base $[\text{Rh} \cdot 2\text{NH}_3 \cdot \text{D}_2\text{H}_2]\text{OH}$ und die einbasische Säure $[\text{RhCl}_2 \cdot \text{D}_2\text{H}_2]\text{H}$. Von beiden Reihen wurden verschiedene Salze dargestellt. —

Pharmazeutische Chemie 1913.

Von
Robert Plohn.

„Die Menschen bedürfen, um sich in der Welt und im Verkehr mit ihren Mitmenschen zurechtzufinden, gewisser Richtlinien.“ Mit diesem Satz begann Geh. Rat Thoms seinen Vortrag über alte und neue Aufgaben der pharmazeutischen Chemie und insbesondere über die biologische Prüfung der Arzneimittel. Die pharmazeutische Chemie des Jahres 1913 scheint auch solche Richtlinien gehabt zu haben. Die Ideen Ehrlichs, die zu dem jüngst so angefeindeten Salvarsan führten, haben grosse Bedeutung erlangt. Daneben stehen als solche Richtlinien Radium und Mesothorium, die biologische Prüfung von Arzneimitteln. Im übrigen unterscheidet sich das Jahr 1913 nicht wesentlich von seinen Vorgängern. Zwar die Zahl der auf den Markt gekommenen neuen Arzneimittel ist von 500 im Jahre 1912 auf 400 gesunken, aber nicht weniger als 1600 Namen für Arzneimittel sind im Jahre 1913 in die Warenzeichenrolle eingetragen. Es scheint tatsächlich mindestens ebenso schwierig zu sein, heute einen brauchbaren Namen für ein Arzneimittel zu finden, wie ein brauchbares Arzneimittel selbst. Es führt auch der oft unvermeidbare, vielleicht auch in einzelnen Fällen gesuchte Gleichklang sicher zu recht beträchtlichen Übelständen. Ebensowenig wie in früheren Jahren ist auch im Jahre 1913 alles Gold gewesen, was glänzte, und die Idee einer staatlichen Kontrolle will nicht zum Verschwinden kommen. Die Tätigkeit der Arzneimittelkommission des Kongresses für innere Medizin ist ziemlich im Sande verlaufen und kann wohl als Beweis dafür angesehen werden, dass es dem Staat, auch wenn er wollte, nicht allzu leicht wäre, hier regelnd einzugreifen. Die wirtschaftlichen Verhältnisse der Apotheker sind durchaus nicht bessere geworden, die Spannung zwischen Grossindustrie und Apotheker, zwischen Apotheke und Drogerie ist geblieben, neu hinzugekommen ist noch die Frage der Apothekerdrogisten, dann kamen die Krankenkassenfrage und schliesslich der Entwurf eines Warenzeichengesetzes. Das abgelaufene Jahr brachte eine Reihe allgemein interessanter Vorträge, von denen genannt seien der von Thoms über alte und neue Aufgaben der pharmazeutischen Chemie und insbesondere über die biologische Prüfung der Arzneimittel (Ber., Bd. 23, p. 454), von Hefter über die Auffindung neuer Heilmittel (Hirschwaldscher Verlag), von Emil Fischer über Depside, gehalten auf der Naturforscherversammlung in Wien, erschienen in den Ber., Bd. 46 [1913], p. 3253), von Ciamician, Beiträge über die Entstehung der Alkaloide in den Pflanzen (Verhandl. d. Gesellsch. Deutsch. Naturforscher u. Ärzte, 85. Versammlung zu Wien, 2. Teil, erste Hälfte, p. 85), A. Tschirch-Bern, Über Enzyme in der Pharmakognosie (Verhandl. d. Gesellsch. Deutsch. Naturforscher u. Ärzte, 85. Versammlung zu Wien, 2. Teil, erste Hälfte, p. 480).

Allgemeine Untersuchungsmethoden.

Die auf vielen Gebieten mit grossem Nutzen verwendeten physikalischen Untersuchungsmethoden verdienen auch in der Pharmazie eine grössere Beachtung. Neben der Bestimmung des spezifischen Gewichts, Siede- und Schmelzpunktes sowie des optischen Drehungsvermögens erweist sich die refraktometrische Untersuchung sehr wertvoll. In Bezug auf einfache Stoffe

liegen bereits eine ganze Anzahl Arbeiten vor. Komplizierte Lösungen, wie sie z. B. Tinkturen vorstellen, wurden bis jetzt so gut wie gar nicht untersucht, obwohl schon theoretische Erwägungen die Verwendbarkeit der refraktometrischen Untersuchung aussichtsreich erscheinen lassen. Untersuchungen von F. Wratschko-Wien (Pharmazeut. Presse vom 27. September 1913) haben zu folgenden Resultaten geführt: Jede aus einer vollwertigen Droge hergestellte Tinktur zeigt einen ihr charakteristischen Brechungsexponenten, der nur recht geringfügigen Schwankungen ausgesetzt ist. 2. Durch Festsetzung des Brechungsexponenten der ursprünglichen Tinktur (a), Abdampfen einer gewogenen Menge derselben, Wiederauffüllen auf das ursprüngliche Gewicht mit einem Alkohol von bekanntem Brechungsindex (c) und Bestimmung des Brechungsexponenten der so erhaltenen Flüssigkeit (b) lassen sich sowohl Alkohol- als auch Extraktgehalt der zu untersuchenden Tinktur

berechnen und zwar $x = a + c - b$, $y = \frac{a-x}{r}$. (x = Refraktion des in

der Tinktur enthaltenen Alkohols, y = Anzahl Gramm verwendeter Droge auf 100 g Tinktur, r = Refraktionserhöhung für 1% verwendeter Droge).

3. Durch Feststellung des löslichen Anteils in verschiedenen anderen Flüssigkeiten lassen sich noch eine Anzahl von verschiedenen Werten finden, die in ihrer Gesamtheit das betreffende Präparat auch qualitativ zu charakterisieren vermögen. Als allgemein gültig haben sich bei den bis jetzt untersuchten Tinkturen folgende Tatsachen ergeben: a) Der Faktor r ist bei jeder Tinktur dem Extraktgehalt für 1% verwendeter Droge proportional,

also allgemein $\frac{E}{n \cdot r} = K$ oder für eine bestimmte Tinktur $\frac{E}{n \cdot r} = m$, wobei

E das auf $n\%$ Droge entfallende absolute Extraktgewicht, m eine bestimmte Zahl, „ K “ eine für jede Tinktur speziell zu bestimmende Konstante bedeutet; b) die Extraktausbeute schwankt vielfach nicht nur quantitativ, sondern auch qualitativ mit dem Prozentgehalt des verwendeten Alkohols, was insofern einleuchtend ist, als ja auch das Lösungsmittel reines Alkoholhydrat, Alkoholhydrat + Wasser oder Alkoholhydrat + Alkohol sein kann. Zu gleich günstigen Resultaten über die refraktometrische Prüfung galenischer Präparate gelangt auch Rudolf Meyer (Apotheker-Ztg., Nr. 81. 1913). Er zeigt, dass die refraktometrische Prüfung besonders wertvoll für fertige Arzneien ist, für die es noch keinen systematischen Untersuchungsgang gibt. Die sogenannte biologische Prüfung der Arzneimittel hat in vielen Fällen, in denen die chemische Prüfung versagte, eine Wertbestimmung ermöglicht. Für diese biologische Prüfung bricht in dem schon oben genannten Vortrage Thoms eine Lanze. An zwei Beispielen, am Salvarsan und an eigenen Untersuchungen über Strophantin, zeigte dies der Vortragende und fährt dann fort: Die beiden angeführten Beispiele mögen genügen, um darzutun, wie wichtig biologische Versuche für die Prüfung der Arzneimittel sein können, und wenn die pharmazeutische Chemie in Lehre, Forschung und Ausübung sich mit dem Gesamtgebiet der Arzneimittelprüfung zu befassen als ihre Aufgabe betrachten will, dann wird, nein dann muss sie auch die biologischen Methoden der Arzneimittelprüfung kennen und ausüben lernen Der Pharmazeut soll auf dem Gebiet der chemischen und biologischen Arzneimittelprüfung der Wissende und Könnende sein und der Ausführende sein können. Zweifellos sind die Ausführungen Thoms', die ja namentlich auf

eine Vervollständigung in der Ausbildung des Apothekers hinzielen, berechtigt und durchführbar. Eine andere Frage ist die, ob dann auch in der Praxis sich die Untersuchungen werden ermöglichen lassen. Hier sind die Meinungen, wie ja auch schon die an den Vortrag sich anschliessende Diskussion zeigte, durchaus geteilt. Die grosse Bedeutung der biologischen Prüfung hebt auch F. Flury hervor (Pharmazeut. Praxis, H. 1, 1913). R. Wasisky-Wien beschäftigte sich namentlich mit hämolytischen Untersuchungen von Sarsaparilla, Senega, Herniaria und Quillaja. Die wirksamen Prinzipien dieser Drogen sind Saponine. Um den Wert zu bestimmen, versetzt man verdünntes Blut mit verschiedenen Konzentrationen der Abkochungen der Drogen, sucht die Grenze der Hämolyse auf, und schliesst daraus auf die Güte des vorliegenden Mittels. Die Versuchsanordnungen entsprachen bei Wasisky den Angaben Koberts, eine Reihe von Reagiergläschen wurden mit je 5 cm³ 50fach verdünnten Blutes von neugeborenen Kindern beschickt und nach Zugabe abgestufter Mengen (5–1 cm³) einer filtrierten 1prozentigen oder schwächeren oder stärkeren Abkochung der Droge in physiologischer Kochsalzlösung mit letzterer auf 10 cm³ ergänzt. Die Beobachtung darüber erstreckt sich auf höchstens 24 Stunden. Es zeigte sich, dass die Quillaja gut haltbar ist; alte Senega dagegen zeigte eine bedeutende Verminderung der Hämolyse. Ebenso scheint Herniaria ein längeres Lagern nicht zu vertragen. Am schlechtesten steht es mit der Sarsaparilla. Nur das Material der Grossfirmen und aus einer einzigen Wiener Apotheke wirkte stark hämolytisch. Ob diese Änderung der Droge mit der Tätigkeit von Enzymen zusammenhängt oder auf andere Ursachen zurückzuführen ist, ist noch nicht klar. Jedenfalls kommt der Vortragende zu dem Schluss, dass die nächste Pharmakopöe den saponinhaltigen Drogen erhöhte Aufmerksamkeit wird zuwenden müssen.

Sehr häufig ist bereits die Frage nach der Prüfung von Tinkturen erörtert worden, spezifisches Gewicht und Gehalt an Trockensubstanz wurden hierzu herangezogen. Die Frage ist durch zwei Umstände aktuell geworden, einerseits dadurch, dass das D.A.B. 5 keinerlei Zahlenangaben bei Tinkturen hierüber macht, und dass andererseits die Verwendung nicht selbst hergestellter Tinkturen in der Apotheke zunimmt. Es hat dies Anselmino veranlasst, die Verhältnisse, die für das spezifische Gewicht und den Extraktgehalt der Tinkturen in Betracht kommen, näher zu studieren (Ber., Bd. 23, p. 29!). Zur Beurteilung einer Tinktur kommt in Betracht ausser der Güte und Reinheit der Droge und des Alkohols die Menge der angewandten Droge im Verhältnis zu der Menge des Auszugsmittels und die Konzentration des Alkohols. Es ist noch unmöglich, in einem Auszuge die Qualität einer Droge oder die Reinheit des zur Herstellung verwendeten Alkohols festzustellen. Einen Anhaltspunkt für die Menge der angewendeten Droge liefert dagegen die Bestimmung des Trockenrückstandes. Der Extraktgehalt der Tinktur ist abhängig von dem Extraktgehalt der Droge und von dem Alkoholgehalt des Menstruums. Somit ist der zweite wesentliche Punkt zur Beurteilung einer Tinktur deren Alkoholgehalt. Extraktgehalt und Alkoholgehalt zusammen bedingen das spezifische Gewicht einer Tinktur. Es sollte also das spezifische Gewicht eine der hauptsächlichen Grenzzahlen einer Tinktur sein. Anselmino verneint jedoch dies, denn das spezifische Gewicht wäre es nur dann, wenn man von einer Droge mit 0% Feuchtigkeit ausgehen würde und wenn der Alkoholgehalt des Menstruums konstant wäre. Durch die Verwendung feuchter Drogen würde zunächst das spezifische Gewicht der

Tinktur herabgesetzt. Es kann ferner aus der feuchten Droge bis zur Erreichung eines Gleichgewichtszustandes Wasser von dem Menstruum aufgenommen werden und so das spezifische Gewicht der Auszugsflüssigkeit sich erhöhen, was ein Ansteigen des spezifischen Gewichts der Tinktur zur Folge haben wird. Das wasserreichere Menstruum wird aber die Droge stärker ausziehen, und so wieder ein Steigen des spezifischen Gewichts der Tinktur bewirken. Bei Verwendung trockener Droge könnte der umgekehrte Vorgang stattfinden. Das spezifische Gewicht allein erlaubt also nicht einen Schluss auf die ordnungsgemässe Beschaffenheit einer Tinktur. Die Bestimmung des Extraktgehaltes ist mit grösster Sicherheit, die Bestimmung des Alkoholgehaltes in Tinkturen in Apothekenlaboratorien meist nicht einfach durchführbar. Es wäre nicht unwesentlich zu untersuchen, ob man aus den beiden sicher und leicht zu bestimmenden Grössen, spezifisches Gewicht und Extraktgehalt einen Rückschluss auf den Alkoholgehalt ziehen kann. Da das spezifische Gewicht des Menstruums durch die Extraktstoffe eine Erhöhung erfährt, so wird man aus dem spezifischen Gewicht der Tinktur und deren Extraktgehalt den Alkoholgehalt des Auszugsmittels feststellen können, wenn man weiss, um wieviel das Extrakt das spezifische Gewicht erhöht hat. Man muss also für jede Tinktur feststellen, um wieviel Prozent ihres Trockenrückstandes das spezifische Gewicht des Auszugsmittels erhöht. Wenn diese Erhöhungszahl auch bei den einzelnen Tinkturen ähnlich sein wird, so ist dennoch ihre genaue und zuverlässige Feststellung bei den einzelnen Tinkturen notwendig, weil sonst bei extraktreichen Tinkturen erhebliche Fehler entstehen können. Schliesslich müsste noch experimentell der Beweis erbracht werden, ob für alle Tinkturen ein und derselben Drogenart dieselbe Erhöhung angenommen werden darf. Anselmino hat es sich nun zur Aufgabe gemacht, zu untersuchen, ob es möglich sein wird, derartige Zahlen aufzustellen, und zu diesem Zwecke, die in Betracht kommenden Verhältnisse bei Arnikatinktur und Enziantinktur untersucht. Das Ergebnis ist die Bejahung der Frage. Und es ist somit möglich, den Alkoholgehalt des Menstruums von Tinkturen mit genügender Sicherheit zu errechnen, wenn das spezifische Gewicht und der Extraktgehalt der Tinktur bekannt sind und die Erhöhungszahl feststeht. Trotz dieser Ergebnisse spricht sich aber Anselmino gegen die Festlegung von amtlichen Kennzahlen aus. Denn es wäre nicht schwer, z. B. durch die Verwendung einer geringeren Menge einer hochwertigen Droge oder aus einem Gemisch von Rückstand und frischer Droge fabrikmässig analysenfeste Tinkturen herzustellen, und es wäre dann auch eben durch die Festlegung amtlicher Kennzahlen die Aufforderung zum Kaufen von Fabrikware gegeben, während jetzt der Kauf von Tinkturen lediglich Sache eines sehr grossen Vertrauens ist. Es liegt daher im Interesse von Apotheker und achtbarer Industrie, besonders aber im Interesse von Arzt und Kranken, wenn die Güte einer Tinktur statt auf Grenzzahlen auf dem Gewissen des Apothekers basiert. Ganz entgegengesetzter Anschauung ist in der gleichen Frage R. Richter (Pharmazeut. Ztg., p. 307 1913). Er hebt auch die Brauchbarkeit der Kapillaranalyse nach Kunz-Krause für die Untersuchung von Tinkturen hervor. Er hat ferner in einer weiteren Arbeit (Pharmazeut. Zentralhalle, Nr. 2, 1914) die Arbeiten Anselminos über die Berechnung des Alkoholgehalts der Tinkturen fortgesetzt, spricht sich jedoch trotzdem gegen die Ansicht Anselminos auf Abweisung aller Grenzzahlen aus.

Mit der Zersetzlichkeit von Arzneimitteln namentlich beim Sterilisieren beschäftigen sich eine Reihe von Arbeiten. So von Mossler-Wien über die Zersetzlichkeit von Alkaloidsalzlösungen durch Sterilisieren (Verhandl. d. Gesellschaft Deutscher Naturforscher u. Ärzte, 85. Versammlung, 2. Teil, erste Hälfte, p. 514). Im ganzen wurden bisher 17 Alkaloide untersucht. Die Morphinderivate, in welchen das phenolische Hydroxyl veräthert ist, wie Kodein und Dionin, können unbedenklich bei 115° sterilisiert werden. Heroin hydrochlor., das Diacetat des Morphins, erleidet in 2prozentiger Lösung Zersetzung unter Abspaltung von Essigsäure, die etwa 5% der enthaltenen Salzmenge betrifft. Dabei ist es ziemlich gleichgültig, ob das länger dauernde Tyndallverfahren oder das kürzere Erhitzen auf 100° oder 115° angewendet wird, da sich offenbar ein Gleichgewichtszustand einstellt. Morphinum hydrochlor. zeigte auch bei absolutem Ausschlusse von Alkali immer Gelbfärbung, die proportional der Temperatur und Erhitzungsdauer ist. Abgesehen von der Färbung, konnte keinerlei Zersetzung festgestellt werden. Für vorrätig zu haltende Lösungen wäre bei Morphinum hydrochlor. das Tyndallverfahren zu empfehlen wobei die Veränderung so gering ist, dass erst in etwa 10 cm hoher Schicht leichte Gelbfärbung erkenntlich wird, ex tempore zu sterilisierende Lösungen können auf 100° erhitzt werden. Die hierbei eintretende Gelbfärbung ist nur sehr gering. Erlaubt der Arzt die Lösung, in $\frac{1}{1000}$ -n-Salzsäure, so genügt diese Säurekonzentration, um die Dissoziation bei 100° vollständig zurückzudrängen und das Sterilisieren ohne Eintritt jeder Verfärbung durchzuführen. Lösungen von Morphin. aceticum eignen sich überhaupt nicht zur Sterilisation, da bei dem schwachen Säurecharakter der Essigsäure die Dissoziation und damit die Verfärbung um vieles grösser ist. Apomorphin. hydrochlor. hält das Tyndallverfahren selbst in Lösung von $\frac{1}{100}$ -n-Salzsäure nicht aus, ohne so starke Grünfärbung anzunehmen, dass die Verwendung gewagt erscheint. Erst eine Konzentration von $\frac{1}{100}$ n verhindert bei 70° die Färbung. Letztere Konzentration ist aber für die Praxis wohl zu gross. Für dieses Präparat dürfte ausschliesslich die keim sichere Filtration brauchbar sein.

Von den Präparaten zur Lokalanästhesie erweisen sich Tropacocain, Eucain und Novocain als vollständig widerstandsfähig, Cocainum hydrochlor. in 5prozentiger Lösung zersetzt sich bei 100° zu 1%, bei 115° zu 2,4%. Der Tyndallprozess ist bei diesem Präparat trotz der niedrigen Temperatur infolge der längeren Zeitdauer ungünstiger, da hierbei 16% zersetzt werden, gegen nur 1% bei 100° und $\frac{1}{2}$ Stunde. Die Zersetzung bei 100° kann man praktisch als belanglos bezeichnen. In gewöhnlichem Medizinalglass trat bei 100° eine Zersetzung von 2,3% ein. Stovainum hydrochlor. verträgt den Tyndallprozess ohne Veränderung, bei 100° tritt 0,75%, bei 115° 1% Zersetzung ein, was wohl praktisch vernachlässigt werden kann. Hingegen halten Alpin-salze das Erhitzen überhaupt nicht aus. 5 Minuten Kochen zersetzt im Nitrate 7,8%, Tyndallisieren 13,2%. 100° durch $\frac{1}{2}$ Stunde 24% und 115° 49,1%.

Atropinum sulfuricum erleidet durch den Tyndallprozess überhaupt keine Veränderung, strömender Wasserdampf bei 100° zersetzt 0,6%, bei 115° werden 1,2% verändert. Man wird auch hier für ex tempore herzustellende Lösungen die Temperatur von 100° zulassen können. Chininum bihydrochlor. und Cotarninum hydrochlor. vertragen selbst die Anwendung von 115°, wobei nur geringe Verstärkung der Färbung kenntlich wird. Pilocarpinlösungen vertragen 100° ganz gut, bei höherer Temperatur tritt gering-

füge Bildung von Isopilocarpin ein. Hingegen bleibt für Physostigminum salicylicum wohl nur die keimsichere Filtration übrig, da selbst beim Tyndallprozess Rotfärbung eintritt.

An der Zersetzung von Medikamenten ist als häufigste Ursache die Alkaliabgabe der Arzneigläser schuld. Auf dem internationalen Kongress für Pharmazie in Scheveningen beschäftigten sich zwei Referenten, H. I. Möller-Kopenhagen und Dr. Lenz-Berlin, mit diesem Gegenstand. Möller gab ein kurzes Prüfungsverfahren an, und Lenz stellte die folgenden Forderungen auf:

1. Gutes Medizinglas soll bei 24stündigem Auslaugen mit siedendem destillierten Wasser für den Quadratdezimeter Oberfläche nicht mehr als 6, höchstens 8 mg Lösliches abgeben; dabei soll das Glas nicht in Stücke zerfallen oder grosse, durchgehende Risse erhalten.
2. Wird eine zur Hälfte mit destilliertem Wasser gefüllte Medizinflasche unter häufigem Schütteln in einem Bade siedenden Wassers sechs Stunden lang erhitzt, so darf aus der Innenfläche der Flasche nur so viel Alkali gelöst werden, als höchstens 2,5 mg Na_2O für den Quadratdezimeter entspricht.

Nach einer Mitteilung von E. Anneler (Pharmazeut. Ztg., p. 309, 1913) weisen etwa 24% der in den Apotheken abgegebenen Arzneigläser eine solche Alkaliabgabe auf, dass durch sie Veränderungen im Flascheninhalt hervorgerufen werden. Es wäre daher wünschenswert, wenn das Arzneibuch auch eine Prüfung der Arzneigläser vorschreiben würde.

Bei der immer grösser werdenden Bedeutung der Mikrochemie sei hier auf die im Berichtsjahre erschienene Pflanzenmikrochemie von Thunmann-Bern verwiesen, ebenso auch auf Thunmanns Mitteilungen aus der Pflanzenmikrochemie auf der Wiener Naturforscherversammlung (Verhandl. d. Gesellschaft Deutscher Naturforscher u. Ärzte, 2. Teil, erste Hälfte, p. 501).

Neuere Arzneimittel.

Im Vordergrund des therapeutischen Interesses standen neben den Präparaten, die auf chemotherapeutischer Grundlage aufgebaut waren, das Friedemannsche Tuberkuloseheilmittel und Strahlentherapie mit Radium und Mesothorium. Beide haben ein weit über die engeren Fachkreise hinausgehendes Interesse erweckt, und das Interesse fand oft zu lebhaften Ausdruck in der Tagespresse. In der Zwischenzeit kann man wohl über das Friedemannsche Tuberkuloseheilmittel ein endgültiges Urteil fällen. Es wird nach den im Jahre 1914 erfolgten Veröffentlichungen wohl nirgends viel Begeisterung dafür vorhanden sein. Grosse Opfer an Geld haben die Aufwendungen für Radium und Mesothorium gefordert. Ob die Erfolge diese Aufwendungen rechtfertigen werden, lässt sich augenblicklich nicht sagen. Jedenfalls sind Erfolge beobachtet worden. Für eine endgültige Klärung liegen nicht genügend Erfahrungen vor. Eine gemeinsame Beratung über das Thema Karzinom und Radium fand auf der Wiener Naturforscherversammlung statt, an der sich die Abteilungen Innere Medizin, Balneologie, Chirurgie, Geburtshilfe und Gynäkologie, Hals- und Nasenheilkunde und Dermatologie beteiligten. Es referierten Riehl-Wien, Wertheim-Wien, Ranzi-Wien, Schüler-Wien. Über Einzelthemen, die mit dem Hauptthema in Zusammenhang standen sprachen dann noch Ehrmann-Wien, L. Freund-Wien, Wichmann-Hamburg, Dautwitz-St. Joachimsthal, O. Schindler-Wien

(Verhandl. d. Gesellschaft Deutscher Naturforscher u. Ärzte, 2. Teil, zweite Hälfte, p. 118—137). Jedenfalls darf man mit grossem Interesse den Beratungen der Naturforscherversammlung zu Hannover entgegensehen, auf welcher die Abteilung Physik zusammenfassende Referate über Radium- und Röntgenstrahlung vorbereitet, zu denen die medizinischen Abteilungen eingeladen sind. Zur Verwendung in der Heilkunde bestimmte Radiumpräparate werden nach einem besonderen Verfahren von E. Ebler-Heidelberg dargestellt. Das neue Verfahren (ZS. f. angew. Ch., Bd. 26 II, p. 459, 1913), zur Gewinnung, Isolierung und Anreicherung von radioaktiven Emanationen beruht auf der Adsorption auf Stoffen mit grosser Oberfläche, trockenen Kolloiden (Gelen), insbesondere der Kieselsäure. Über ein weiteres Verfahren zur Herstellung von therapeutisch wertvollen Verbindungen des Radiums in fester Form (vgl. ZS. f. angew. Ch., Bd. 25, p. 2603, 1912, und Bd. 26 II, p. 153, 1913) von E. Merck und W. Eichholz.

Neue Arsenpräparate sind nicht in Aufnahme gekommen. Vielfach wurden dagegen Antimonverbindungen angewandt. Das

Antiluetin

ist das Bitartrat des Kaliumammoniumantimonoxys mit sechswertigem Antimon (Deutsche Medizinische Wochenschrift, p. 21, 1913). Von Quecksilberpräparaten sei erwähnt das

Toxinon,

acetaminomercuribenzoesaures Natrium mit einem Gehalt von 48% Quecksilber. Es wird in isotonischer Kochsalzlösung oder in verdünnter Piperazinslösung intravenös angewandt. Dem Salvarsan nachgebildet ist das

Dioxydiaminomercurobenzol

von Fournneau und Villa. In den Vordergrund getreten sind die

Selenverbindungen,

die bei der Krebsbehandlung Verwendung finden. A. von Wassermann verwandte selenhaltige Farbstoffe der Phthaleinreihe (D.R.P. 261556). Eine Reihe kolloider Metalle und Metalloxyde wurden verwandt, so Elektroselen, Elektroiridol, Santon (kolloidales Rhodium), Elektromerkuro, Elektromartiol, Kuprase (Kupferoxydhydrat), Thiarsol (Arsentrisulfid), Leptinol (Palladiumhydroxydul in Sesamöl als Entfettungsmittel). Methylenblausilber von Merck ist die Verbindung von Silber mit dem genannten Farbstoff und zeichnet sich durch keimtötende Wirkung aus. Von neuen Jodpräparaten seien erwähnt das

Jodoglobulin.

Es ist dies Jodtyrosin und soll bei Sporotrichose besonders wirksam sein.

Jodtriferin

entsteht durch Einwirkung von Jod auf paranukleinsaures Eisen und findet dort Anwendung, wo die gleichzeitige Wirkung von Eisen in Jod erwünscht ist. Es enthält 15% Eisen, 8,5% Jod, 2% Phosphor. Von Wasserstoffsuperoxydpräparaten seien erwähnt

Ortizon und Perhydrit,

beides haltbare und leichtlösliche Verbindungen von Wasserstoffsuperoxyd und Harnstoff. Das

Diogenal

ist Dibrompropylveronal. Es hat schwächere Wirkung als das Stammpräparat, und soll viermal weniger giftig sein als das Veronal. Ein hydriertes Kodein ist das

Parakodin.

Es kommt als salzsaures und weinsaures Salz des Dyhydrokodeins in den Handel. Dem Gedankengang der Herstellung des Pantopons folgend, entstand das

Riopan,

das aus der Riowurzel hergestellt wird und ein wasserlösliches hochkonzentriertes Ipecacuanha-Präparat mit von 50prozentigen salzsauren Ipecacuaphalkaloiden darstellt. Das expektorierende Emetin überwiegt gegenüber dem brechenerregenden Cephalein. Nicht zu verwechseln mit dem Atropinsulfat ist die

Atropin-Schwefelsäure.

Sie stellt einen inneren Ester des Atropins dar, der neutral reagiert und eignet sich zur Bekämpfung des Nachtschweisses, der Ptsiker und zur Unterdrückung der Salivation bei Operationen (Archiv f. exp. Path. u. Pharm., Nr. 118, 1913). Um Verwechslungen zu vermeiden, soll das Präparat unter dem Namen Atrinal in den Handel gelangen.

Skopolamin haltbar Roche

ist eine nach Straub durch Mani haltbar gemachte Skopolaminlösung. Das

Cymarin

stellt die wirksame Substanz aus dem Extrakt von *Apocyni canabis indic. fluid.* dar und ist in seiner Wirkung den Digitalissubstanzen ähnlich. Das *Extractum fluid. apocyni cannab. ind.* ist in Amerika seit längerer Zeit in Gebrauch. Das Cymarin wird in kristallisiertem Zustande aus der Wurzel von *Cannabis Indica* oder anderen *Apocynum*arten gewonnen (D.R.P. 255537; Deutsche Medizin. Wochenschr., Nr. 12, 17, 40, 1913). Aus dem Milchsaft von *Calotropis procera* stammt gleichfalls ein Stoff von Digitaliswirkung. das

Calotropin.

1 bis 3 mg hiervon bewirken beim Frosch nach 6 Minuten systolischen Stillstand. Als neues Abführmittel ist zu nennen das

Istizin,

1,8-Dioxyanthrachinon, welches dem Emotin nahe verwandt ist und dem ausschliesslich abführende Wirkung zukommt (Medizin. Klinik, Nr. 18, 1913).

Senax

ist die Milchzuckerverreibung des wasserlöslichen Glykosids der Sennesblätter (D.R.P. 214805; Therapie der Gegenwart, H. 9, 1913). Ein tatsächlich neues Antidiarrhoicum ist das

Resaldol.

Es ist dem Cotoin nahe verwandt, ein Resorcinbenzoylkarbonsäuremethylester, der sehr gut vertragen werden soll (Deutsche Medizin. Wochenschr., Nr. 38, 1913). Aus den Gichtmitteln der Atophanreihe sei erwähnt das

Synthalin.

Es ist der Methylester des Piperonylathophans. Es stellt nur insofern eine Verbesserung dar, als es den bitteren Geschmack des Atophans nicht aufweist. Als synthetisches Secalepräparat ist das

Tenosin

anzusehen. Es enthält p-oxyphenyl-äthylamin- und Imidazol-äthylamin. Unter den Organpräparaten ist das Hypophysenextrakt das wichtigste. Fühner ist es geglückt, die wirksamen Stoffe der Hypophyse zu isolieren. Es wurden acht kristallisierte Substanzen gewonnen, vier davon haben basischen Charakter. Die Mischung der schwefelsauren Salze dieser vier Substanzen in Lösung gelangt als

Hypophysin

in den Handel. Nur die Vereinigung der vier Salze zeigt die typische Hypophysenwirkung.

Bücherbesprechungen.

Hirt, Walter. — „*Das Leben der organischen Welt. Eine naturwissenschaftliche Skizze.*“ Verlag von Ernst Reinhardt, München 1914.

Verf. sucht in dem vorliegenden Büchlein durch vergleichende Beispiele aus der belebten und der unbelebten Natur den Beweis zu erbringen, dass wir auch in der anorganischen Welt sehr wohl von Leben und Lebensäußerungen sprechen können, wenn auch diese Vorgänge durch ihren oft sehr langsamen Verlauf nicht als „Leben“ in altem Sinne betrachtet wurden. Wie Verf. selbst bemerkt, muss ein solcher Versuch immer mehr oder weniger dilettantenhaft bleiben, da die vollkommene Beherrschung sämtlicher naturwissenschaftlicher Disziplinen, die zu einer wissenschaftlichen Bearbeitung des Problems nötig wäre, heute wohl kaum noch bei jemand zu finden ist. Es ist daher zu verstehen, dass Verf. öfters kritiklos Zitate aus den verschiedenen Fachliteraturen bringt, welche zum Beweise der nicht immer genügend begründeten Hypothesen dienen sollen. Auch direkte Fehler sind dem Verf., besonders im Gebiete der Botanik, bisweilen unterlaufen. Unbegreiflich erscheint es mir, dass der Verf. in einer Schrift, welche doch wohl für ein Laienpublikum bestimmt sein soll, seitenweise fast wörtliche Zitate aus geologischen und mineralogischen Lehrbüchern bringt, da er doch kaum erwarten kann, bei seinen Lesern ein genügendes Interesse und Verständnis für diese Materie zu finden.

Im übrigen scheint mir das Büchlein ganz gefällig und flott geschrieben.

Johannes Kerb.

Rosenthaler, L. — „*Der Nachweis organischer Verbindungen.*“ Ausgewählte Reaktionen und Verfahren. Bd. XIX/XX der Sammlung „Die chemische Analyse“, herausgegeben von Prof. Dr. B. M. Morgosches. 1070 S. 1914. F. Enke, Stuttgart. 34 M.

Es ist bekannt, dass die organische analytische Chemie viel weniger systematisch bearbeitet wird als die anorganische Analyse und dass insbesondere im Hochschulunterricht dieses Gebiet als ziemlich vernachlässigt bezeichnet werden muss. Eine systematische Zusammenfassung der organischen Analyse ist auch seit längerer Zeit nicht mehr unternommen worden.

Man muss dem Verfasser sehr dankbar sein, dass er sich dieser grossen Aufgabe mit einem wahren Bienenfleiss und grosser Sorgfalt unterzogen hat, und es erscheint dem Referenten sicher, dass die höchst übersichtliche und trotz des grossen Umfanges nirgend weitschweifige Darstellung Rosenthalers sowohl dem reinen Chemiker wie dem Nahrungsmittelchemiker, dem Biochemiker, Pharmazeuten und Mediziner vielfach gute Dienste leisten wird.

Die Darstellung berücksichtigt stets die einzelnen Gruppen und innerhalb der einzelnen Gruppen die wichtigsten Einzelverbindungen.

Sehr brauchbar erscheint auch zu Identifizierungszwecken die Wiedergabe von Schmelzpunkts- und Siedepunktstabellen von Verbindungen, welche CH, CHO, CHN und CHNO sowie Halogene und Schwefel enthalten. Derartige Tabellen erscheinen in einzelnen Fällen recht brauchbar, wenn die chemische Zusammensetzung des Untersuchungsmaterials allein keine näheren Schlüsse gestattet. Geradezu musterhaft ist das Sachregister, welches die Seitenzahl, Formel, Mol.Gewicht und prozentale Zusammensetzung der behandelten Verbindungen enthält.

H. Grossmann.

von Girsewald, C. — „Anorganische Peroxyde und Persalze.“ Heft II der Sammlung Vieweg „Tagesfragen aus den Gebieten der Naturwissenschaften und der Technik“. 98 S. 1914, Braunschweig, F. Vieweg & Sohn.

Die neue „Sammlung Vieweg“ will „Wissenschafts- und Forschungsgebiete, Theorie, chemisch-technische Verfahren usw., die im Stadium der Entwicklung stehen, durch zusammenfassende Behandlung weiteren Kreisen bekannt machen und den augenblicklichen Entwicklungsstand beleuchten“. Als Herausgeber der Sammlung sind folgende Autoren tätig: K. Scheel für Physik, R. Asmann für kosmische Physik, B. Neumann für Chemie, F. Emde für Technik und C. Oppenheimer für Biologie. Der erste vorliegende Band der Abteilung Chemie behandelt das in diesem Jahrhundert ausserordentlich wichtig gewordene Gebiet des Wasserstoffsuperoxyds und seiner Derivate. Die Darstellung des als Privatdozenten an der Technischen Hochschule zu Berlin tätigen und auf dem geschilderten Gebiet experimentell wohl erfahrenen Verfassers kann in jeder Hinsicht als wohl gelungen bezeichnet werden. Sie umfasst das Wasserstoffsuperoxyd, seine wasserlösliche Charakteristik und Darstellungsmethoden sowie seine technische Verwendung.

Unter den Derivaten des Wasserstoffsuperoxyds sind besonders die anorganischen Peroxyde, die Persäuren und Persalze (Perborate, Percarbonate und Persulfate) behandelt. Da innerhalb eines Zeitraums von kaum 15 Jahren aus wissenschaftlichen Arbeiten heraus eine neue anorganisch-chemische Industrie erwachsen ist, deren Bedeutung noch ständig zunimmt, so verdient die kleine höchst instruktive Schrift auch in weiteren Kreisen bekannt zu werden.

H. Grossmann.

Bauer, H. — „Chemie der Kohlenstoffverbindungen. II. Aliphatische Verbindungen.“ II. Teil, zweite verbesserte Auflage, 120 Seiten, Leipzig und Berlin, G. J. Göschensche, Verlagshandlung, 0,90 M.

Der zweite Teil des zweiten Buches der Chemie der Kohlenstoffverbindungen enthält die aliphatischen Säuren, Cyanverbindungen, die Harnsäuregruppe und die Kohlenhydrate. Als Nachschlagewerk insbesondere zu Repetitionszwecken kann das geschickt zusammengestellte Bändchen ebenso wie die früher erschienenen Teile durchaus empfohlen werden.

H. Grossmann.

Fortschritte der organischen Chemie.

Vom 1. Oktober 1913 bis 1. Oktober 1914.

Von

Dr. Erich Benary.

I. Die aliphatischen Verbindungen.

Kohlenwasserstoffe.

Bei Fortsetzung seiner früheren Untersuchungen über pyrogene Acetylenkondensationen (cf. diese Fortschritte, Bd. VII, p. 31) konnte Richard Meyer in dem bei der Kondensation in verbesserter Apparatur gewonnenen Teer ausser den früher beschriebenen Kohlenwasserstoffen noch Phenanthren, Acenaphthen, kleine Mengen Styrol und Hexylen nachweisen. Während die drei erstgenannten Substanzen lange als Bestandteile des Steinkohlenteers bekannt sind, war ein Hexylen bisher nur aus den Destillaten der Bogheadkohle und der bituminösen Schiefer erhalten worden. Erhitzt man ein Gemisch von Acetylen, Wasserstoff und Blausäuredämpfen auf ca. 800°, so entsteht Pyridin. Verdünnt man das Acetylen anstatt mit Wasserstoff mit dem an Methan reichen Leuchtgas, so bildet sich ein Basengemenge, das aus Pyridinhomologen besteht. Erwähnt sei ferner, dass beim gemeinsamen Durchleiten von Ammoniak und Benzol durch einen elektrisch auf 550° erwärmten Röhrenofen Anilin gewonnen wurde neben durch weitere Kondensation des Anilins gebildetem Carbazol, sowie Benzonitril (Ber., Bd. 46, p. 3183).

Alkohole, Ester, Metallalkyle.

G. Dupont beschreibt Alkohole der Acetylenreihe. Z. B. liefert Trioxy-methylen mit Acetylendimagnesiumbromid das Butin - 2 - diol - 1, 4 : $\text{HO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C} : \text{C} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$. Mit Ketonen und Aldehyden gibt die Magnesiumverbindung homologe Alkohole. Sie lassen sich mittelst Platinschwamm zu gesättigten Alkoholen reduzieren (Ann. Chim. et Phys. [8], Bd. 30, p. 485).

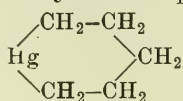
Emil Abderhalden und Egon Eichwald haben Versuche zur Synthese optisch-aktiver Fette angestellt. Diese waren bisher nicht erfolgreich. Es gelang aber die Bereitung optisch-aktiver Halogenhydrine, mit deren Hilfe die Darstellung optisch-aktiver Triglyceride möglich erscheint. Allylamin lässt sich leicht in Dibrompropylamin überführen. Dieses wird mittelst d-Weinsäure in seine Komponenten gespalten und gibt mit Natriumnitrit optisch aktives Dibromhydrin, $\text{CH}_2\text{BrCH}_2\text{BrCH}_2\text{OH}$. Es glückte indes bisher nicht unter Erhaltung der Aktivität beide Bromatome aus der Verbindung zu entfernen, da sehr leicht Racemisierung eintritt. Durch Entfernung eines Bromatoms lassen sich d- und l-Epibromhydrin erhalten (Ber., Bd. 47, p. 1856).

H. Wienhaus machte die Beobachtung, dass Chromsäureester schon beim blossen Schütteln verdünnter wässriger Chromsäurelösungen mit gewissen Alkoholen entstehen können. Zur Gewinnung solcher Ester empfiehlt sich, die Alkohole in Tetrachlorkohlenstoff- oder Petrolätherlösung mit

überschüssigem, trockenem Chromtrioxyd zu behandeln, von dem unverbrauchten Anteil abzugießen und die Lösungen zu verdunsten. Diese Ester sind flüssig oder krystallisiert, von gelb bis weinroter Farbe und verschiedener Beständigkeit. Da primäre und sekundäre Alkohole oxydiert werden, beschränkt sich die Herstellungsmöglichkeit für solche Ester auf tertiäre Alkohole, vorausgesetzt, dass sie gegen Chromsäure beständig sind. Unter Umständen kann man daher das Verfahren zum Nachweise tertiärer Alkohole benutzen (Ber., Bd. 47, p. 322).

S. Hilpert und M. Ditmar berichten über die Methylierung von Metallen durch Einwirkung von Aluminiumcarbid auf die gelösten Salze derselben. Trägt man das Carbid in eine salzsaure Sublimatlösung, so entsteht Quecksilbermethylchlorid, in neutraler oder schwachsaurer Lösung Quecksilberdimethyl. In analoger Weise lässt sich Wismuttrimethyl synthetisieren. Auch Zinnsalze kann man mittelst Aluminiumcarbid methylieren, wobei sich der charakteristische und intensive Geruch der gebildeten Methylzinnverbindungen als Reagens auf das Metall eignet. Was den Reaktionsverlauf anlangt, so ist anzunehmen, dass z. B. beim Quecksilberchlorid sich das Chlor mit dem Aluminium vereinigt, während der einwertige Rest HgCl mit 3 von der Salzsäure oder dem Wasser herrührenden H-Atomen an den Kohlenstoff wandert; möglicherweise entsteht auch Quecksilbercarbid Hg_2C , das mit Salzsäure $\text{HgCH}_3 \cdot \text{Cl}$ liefert (Ber., Bd. 46, p. 3738).

S. Hilpert und G. Grüttner versuchten die Synthese von Kohlenstoffringen mit Quecksilber als Bindeglied herzustellen. Es gelang, bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf 1,5-Dibrompentan in der Wärme das Brom herauszuspalten und verschiedene Quecksilberverbindungen, sämtlich von der Zusammensetzung eines Quecksilberpentamethylens



zu isolieren. Es sind wahrscheinlich Polymere davon. Charakteristisch ist das Verhalten gegen Brom oder Jod, wobei der Ring zu Pentamethylen-1,5-diquecksilberhalogenid aufgespalten wird (Ber., Bd. 47, p. 186).

Fred. Swärts gewann den Fluoralkohol $\text{F} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}_2 \cdot \text{OH}$, eine nach Alkohol riechende Flüssigkeit, bei der Verseifung des Fluoracetins, das aus trockenem Silberfluorid und Bromacetin bereitet wurde (Bull. Acad. Belgique, p. 7, 1914).

Aldehyde, Ketone, Ketonsäuren.

P. Sabatier und A. Mailhe haben ihre Methode zur Darstellung von Aldehyden aus den entsprechenden Säuren verbessert, indem sie anstatt über Titanoxyd (cf. diese Fortschr., Bd. VII, p. 33) die Säure zusammen mit der doppelten Menge Ameisensäure bei 300–360° über Manganoxydul leiten (C. r., Bd. 158, p. 965).

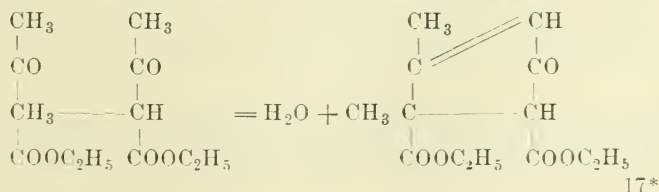
J. Scheiber und P. Herold suchten eine Methode zur Konstitutionsbestimmung von Enolen und fanden, dass sich die Harriessche Ozonspaltung ungesättigter Verbindungen dazu verwenden lässt. Enole lagern Ozon bei –20° im allgemeinen leicht unter Ozonidbildung an, wobei Umlagerungen unwahrscheinlich. Die Ozonide werden mit Wasser zerlegt und aus der Art der Spaltstücke lässt sich die Struktur der Enole ableiten. Die desmotropen Ketoformen reagieren nicht mit Ozon. Eine Gleichgewichtsverschiebung

bei partiell-enolisierten Stoffen unter dem Einfluss des Ozons ist nicht anzunehmen, da auch bei längerer Einwirkung überschüssigen Ozons nur die ursprünglich vorhandene Enolmenge ungefähr ozonisiert wird. Z. B. ist Acetessigester nach der Formel $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{OH}) : \text{CH} \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$ enolisiert anzusehen, da bei der Spaltung Glyoxylsäureester resultiert (Ann. d. Chem., Bd. 405, p. 295).

K. H. Meyer und Francis G. Willson prüften erneut den Enolgehalt des Acetessigesters im Gleichgewicht, nachdem K. H. Meyer diesen zu 7,4%, Knorr hingegen zu 2% auf verschiedenem Wege ermittelt hatten (cf. diese Fortschr., Bd. V, p. 133). Der erstere Wert konnte bestätigt werden, Knorr bestimmte seinen Wert durch Refraktionsbestimmungen von Gemischen der isolierten Keton- und Enolformen. Nun sind aber die reinen Formen gegen katalytische Einflüsse äußerst empfindlich. Um die katalytische Wirkung von Spuren Alkali auszuschliessen, wurden jetzt zu den Lösungsmitteln Spuren von Oxalsäure gegeben. Es ist anzunehmen, dass Knorr zwar reines Keton krystallisiert erhielt, jedoch bereits ein enolhaltiges Präparat im Abbéschen Apparat gemessen hat (Ber., Bd. 47, p. 837).

Kurt H. Meyer untersuchte ferner das Gleichgewicht desmotroper Verbindungen in verschiedenen Lösungsmitteln und fand, dass die Gleichgewichte in bestimmter gesetzmässiger Beziehung zueinander stehen, und zwar sind die Quotienten aus den verschiedenen Gleichgewichtskonstanten und den entsprechenden des Acetessigesters nahezu konstant. Da im ganzen die Gleichgewichtskonstanten der verschiedenen Desmotropen einander proportional sind, kann man die Konstanten als Produkte von 2 Faktoren auffassen, einem, der für die gelöste Substanz und einem, der für das Lösungsmittel charakteristisch ist. Ersterer wird als E-Enolkonstante, letzterer L als desmotrope Konstante des Lösungsmittels bezeichnet, so dass die Beziehung gilt: $\frac{\text{Konz. Enol}}{\text{Konz. Keton}} = K = E \cdot L$. Sehr nahe verwandte Substanzen besitzen sehr verschiedene Enolkonstanten. Zwischen der desmotropen Konstante des Lösungsmittels und irgendeiner anderen Konstante, z. B. der Dielektrizitätskonstante besteht keine Beziehung (Ber., Bd. 47, p. 826).

Richard Willstätter und Charles Hugh Clarke studierten das Verhalten des Diacetbernsteinsäureesters bei der Methylierung. Unter den üblichen Bedingungen der Acetessigesteralkylierung verläuft sie ziemlich kompliziert. Dabei treten die Zersetzungsprodukte des Esters, Carbopyrotritisäureester und Isocarbopyrotritisäureester auf, ferner entsteht 0,0-Dimethyl-diacetbernsteinsäureester und reichlich C-Monomethyl-diacetbernsteinsäureester. Letzterer wird unter den Entstehungsbedingungen nach 3 Richtungen verändert. Durch alkoholytische Spaltung verliert er ein Acetyl unter Bildung von β -Methyl-acetbernsteinsäureester; durch weitere Methylierung eines Teils dieses Esters und Verseifung resultiert ferner Dimethylbernsteinsäure und schliesslich erleidet der Monomethyl-diacetbernsteinsäureester Kondensation zu einem Cyclopentenonderivat:

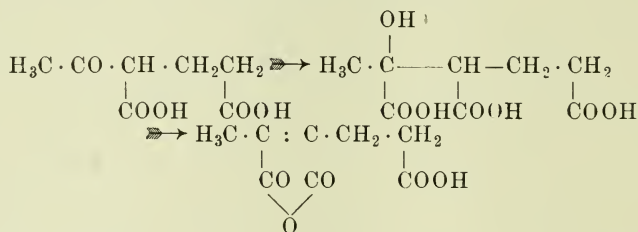


Die Methylierung der Alkalisalze des Diacetbernsteinsäureesters führt ziemlich glatt zum 0,0-Dimethyldiacetbernsteinsäureester, der in 2 cis-trans-isomeren Formen auftritt. Untersucht wurde ferner die Methylierung des α,β -Diacetbuttersäureesters (Ber., Bd. 47, p. 291).

Carbonsäuren.

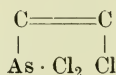
Emil und Hermann O. L. Fischer beschreiben die Reaktionen der Carbomethoxyglycolsäure, die sich, ähnlich wie bei der Mandelsäure (cf. diese Fortschr., Bd. VII, p. 278) mittelst Dimethylanilin und Chlorkohlensäureester herstellen lässt (Ber., Bd. 47, p. 768).

William Küster und Johannes Weller bestätigten auf synthetischem Wege die Konstitution der Hämatinsäure, indem sie Blausäure an α -Acetylglutarsäure anlagerten und das entstehende sirupöse Oxy Säuregemisch bis auf 183° bei 9 mm Druck erhitzen:



(Ber., Bd. 47, p. 532).

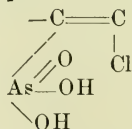
Nach Emil Fischer verbinden sich die Säuren der Acetylenreihe, speziell Behenolsäure und Stearolsäure mit Arsenrichlorid bei längerem Erhitzen auf 140° in molekularem Verhältnis. Bei der Einwirkung von Wasser werden 2 Chloratome gegen Sauerstoff ausgetauscht, unter Bildung öligler 2basischer Säuren. Es ist anzunehmen, dass zunächst eine Substanz entsteht, die die Gruppe



enthält, woraus mit Wasser die Gruppe



gebildet wird. Im Falle der Behenolsäure ist die Säure mit der letztgenannten Gruppierung als Chlorarsinosobehenolsäure zu bezeichnen. Ihr Ester addiert 2 Atome Brom, die beim Behandeln mit Wasser als Bromwasserstoff abgespalten werden; dabei resultiert eine starke einbasische Säure, die als Arsinsäure mit der Gruppe

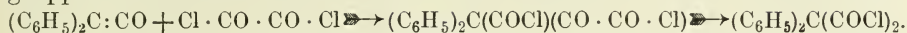


aufgefasst wird (Ann. d. Chem., Bd. 403, p. 106).

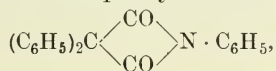
Ketene.

H. Staudinger und Mitarbeiter untersuchten das Verhalten von Säurechloriden gegen Diphenylketen. Oxalylehlorid und Phosgen liefern beide

Diphenylmalonylchlorid, indem die Kohlenstoffdoppelbindung der Keten-
gruppe in Reaktion tritt:

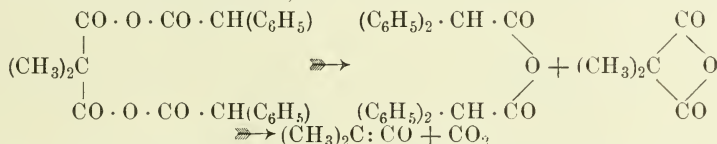


Ähnlich werden andere Säurechloride addiert. Diphenylketen und Phenyl-
isocyanat vereinigen sich zum Diphenylmalonsäurephenylimid

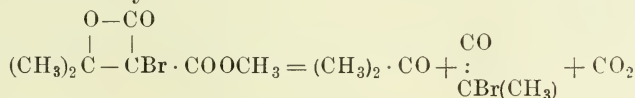


in dem der Vierring recht beständig ist (Ber., Bd. 47, p. 40).

In einer anderen Arbeit wurde der Zerfall gemischter Diphenylessig-
säureanhydride studiert, die durch Anlagerung von Diphenylketen an sub-
stituierte Malonsäuren entstehen. Beim Erhitzen sollten solche gemischten
Anhydride in Diphenylessigsäureanhydrid und das betreffende Malonsäure-
anhydrid zerfallen, welch letzteres dann unter CO_2 -Abspaltung das ent-
sprechende Keton liefern sollte; z. B.



Bisweilen verläuft der Zerfall zum Teil in der gewünschten Richtung, manchmal
tritt eine Nebenreaktion auf, indem Diphenylessigsäureanhydrid in Diphenyl-
essigsäure und Diphenylketen bei höherer Temperatur dissociiert. Nach
diesem Verfahren konnte aus dem Äthylchlorimalonsäureanhydrid das Äthyl-
chlorketen $\text{C}_2\text{H}_5\text{CCl}:\text{CO}$ gewonnen werden, ein bei -80° kurze Zeit be-
ständiges Öl, das sich sehr leicht polymerisiert (Ber., Bd. 47, p. 3539). Einen
anderen Weg zur Synthese von ähnlichen Ketenen fand Erwin Ott. Er
gelangte zum Methylbromketen durch Erhitzen von α -Brom- β -oxyisopropyl-
malonlactonsäuremethylester



(Ann. d. Chem., Bd. 402, p. 159).

Schwefelverbindungen.

Alfred Stock und Mitarbeiter gelangten zum Tellurschwefelkohlen-
stoff: CSTe, indem sie Elektroden von Tellur-Graphitmischungen unter
Schwefelkohlenstoff zerstäubten, wobei nebenher nicht flüchtige Zersetzungs-
produkte des Schwefelkohlenstoffs und Kohlensubsulfid gebildet werden.
Tellurschwefelkohlenstoff ist eine leuchtend rote Flüssigkeit, die bei -54°
zu gelblichroten Krystallen erstarrt, besitzt schwach stechenden knoblauch-
artigen Geruch und ist äusserst unbeständig und lichtempfindlich. Es zer-
setzt sich unter Schwarzfärbung. Viel beständiger ist der Selen Schwefel-
kohlenstoff: CSSe, der auf analoge Weise dargestellt und isoliert werden kann.
Die Substanz ist bei Zimmertemperatur eine intensiv gelbe, luftbeständige
Flüssigkeit, riecht zwiebelartig stechend, zu Tränen reizend (Ber., Bd. 47,
p. 131, 144).

Nitro-Aminoverbindungen.

W. Will gelang die Herstellung von Hexanitroäthan durch Eintragen
von reinem Tetranitroäthankalium: $\text{C}_2(\text{NO}_2)_4\text{K}_2$, das aus Cyankali, Kalium-

nitrit und Brompikrin bereitet wird, in ein Gemisch von konzentrierter Schwefelsäure und Salpetersäure. Es schmilzt unter Entwicklung roter Dämpfe bei 142° , wobei ein Teil sublimiert. Sein Geruch ist eigentümlich, nitros, an Campher erinnernd. Gegen Stoss, Schlag und Reibung ist der Stoff sehr empfindlich. Durch Vermischen mit wasserhaltigen organischen Substanzen gewinnt man je nach dem Mischungsverhältnis und der Art der Bestandteile sehr kräftige Sprengmittel oder wirksame Zündmittel (Ber., Bd. 47, p. 961).

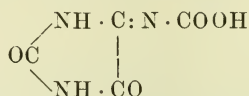
Wilhelm Traube und A. Vockerodt glückte die Gewinnung von Hydrazinsulfosäure: $\text{NH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{SO}_3\text{H}$, indem sie Schwefeltrioxyddämpfe über trockenes Hydrazin leiteten. Dabei entsteht das Hydrazinsalz der Säure, das mittelst Baryt in ihr Bariumsalz verwandelt wird. Die reine Säure ist in wässriger Lösung ziemlich beständig. Mineralsäuren bewirken in der Kälte langsame, in der Wärme rasche Spaltung in Schwefelsäure und Hydrazin. Trägt man fein gepulverte Säure in eine abgekühlte Lösung der äquivalenten Menge Kaliumnitrit ein, so kommt man zu dem Kaliumsalz der Azidosulfonsäure: $\text{N}_3 \cdot \text{SO}_3\text{H}$; es explodiert beim Erhitzen. Säuert man die wässrige Lösung des Salzes mit Mineralsäure an, so wird die in Freiheit gesetzte Acidosulfonsäure in der Kälte langsam, beim Erhitzen rasch in Stickstoffwasserstoffsäure und Schwefelsäure gespalten (Ber., Bd. 47, p. 938).

Nach Georg Roeder bilden Betaine mit Ferro- oder Ferricyanwasserstoff in nicht zu sehr verdünnten wässrigen Lösungen schwer lösliche Salze, so dass diese zur Auffindung und Reindarstellung von Betainen in natürlichen Pflanzensäften geeignet erscheinen (Ber., Bd. 46, p. 3724).

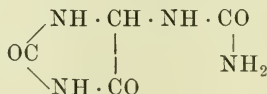
Kohlensäurederivate.

Nach Ch. Moureu und J. Chr. Bougrand kann man Ammoniak und Amine an Kohlenstoffsubnitrid (cf. diese Fortschr., Bd. III, p. 90) anlagern. Mit Ammoniak entsteht so Aminobutendinitril: $\text{CN} \cdot \text{C}(\text{NH}_2) : \text{CH} \cdot \text{CN}$ (C. r., Bd. 158, p. 1092).

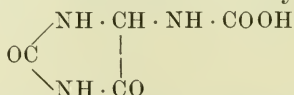
Heinrich Biltz und Erhard Giesler gelang die Aufklärung der Konstitution der Hydroxonsäure, dem Reduktionsprodukt der Allantoxansäure, der die Formel



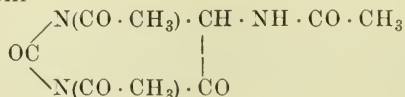
zugeschrieben wird. Letztere wird bekanntlich durch Oxydation von Allantoin



erhalten. Die Hydroxonsäure erwies sich als Dihydroallantoxansäure

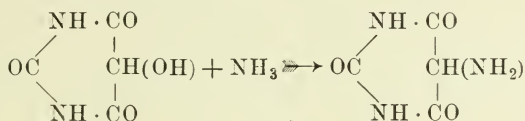


Die Säure konnte nämlich durch Kochen mit Essigsäureanhydrid in Triacetyl-5-aminohydantoin



übergeführt werden, das zu 5-Aminohydantoin gespalten wurde. Letzteres liess sich mit Kaliumcyanat wieder in Allantoin verwandeln. Damit ist die Konstitution der genannten Stoffe erwiesen (Ber., Bd. 46, p. 3410).

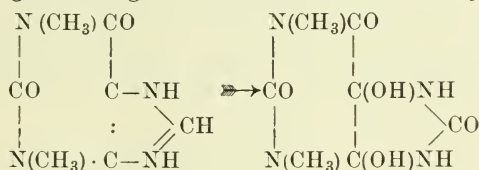
Nach Heinrich Biltz und P. Damm sind Uramile leicht aus Dialursäuren beim Erwärmen der wässrigen Lösungen mit Ammonium- oder Methylammoniumsalzen zu erhalten, z. B.



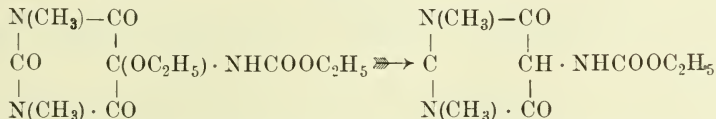
(Ber., Bd. 46, p. 3662).

Purine.

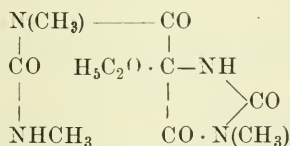
Heinrich Biltz und K. Stufe kamen durch Oxydation von Theophyllin in wässriger Lösung mit Chlor zum 1,3-Dimethylharnsäureglycol



Hingegen führt die Einwirkung von Chlor auf eine Alkohol-Chloroformlösung des Theophyllins zum 5-Alkoxy-1,3-dimethyluramilcarbonsäureester, der sich durch gelinde Reduktion in Dimethyluramilcarbonsäureester überführen lässt



Ammoniak oder Alkamin spalten den Ring der eben genannten Alkoxyverbindung auf, z. B. Methylamin zum 5-Äthoxy-3-methylhydantoyl-7,9-dimethylharnstoff:



dessen Konstitution durch weiteren Abbau bewiesen wurde. Ähnlich lässt sich in den Aeylderivaten des Theophyllins der Glyoxalinring aufspalten (Ann. d. Chem., Bd. 40, p. 131, 137, 180).

Synthetische Glukoside der Purine beschreiben Emil Fischer und Burekhardt Helferich. Zur Herstellung wurden Acetobromglukose oder ihre Verwandten mit Schwermetall-, insbesondere Silbersalzen der Purine in Wechselwirkung gebracht und die erhaltenen Acetylkörper verseift (Ber., Bd. 47, p. 211).

Zucker, Kohlenhydrate.

Emil Fischer gelang es neben den zwei bekannten, krystallisierten Methylglukosiden bei der Behandlung von Glukose mit salzsäurehaltigem Methylalkohol ein drittes sirupöses als γ -Verbindung bezeichnetes zu isolieren, das sich durch Destillation im Hochvakuum reinigen liess. Wahr-

scheinlich besteht es aus einem Gemisch von Stereoisomeren; charakteristisch ist seine ausserordentlich leichte Hydrolysierbarkeit durch Säuren (Ber., Bd. 47, p. 1980).

Das Reduktionsverfahren, das vom Traubenzucker zum Glucal führte (cf. diese Fortschr., Bd. VIII, p. 281) lässt sich nach Emil Fischer und Mitarbeitern auch auf Galaktose und Cellobiose anwenden. Es resultieren analoge, Lactal und Cellobial genannte Körper, die mit Platin und Wasserstoff behandelt 2 H-Atome aufnehmen, sowie Glucal, das bei der Reduktion in Dihydroglukal übergeht (Ber., Bd. 47, p. 196, 2047, 2057).

Ferner wurden neue Zuckerderivate durch Kuppelung von Acetobromglukose mit Silbersalzen, z. B. Succinimidsilber, Rhodansilber, Silbereacynat und den Salzen von Uracil, Thiouracil und Cytosin hergestellt (Ber., Bd. 47, p. 1377). Auf ähnlichem Wege versuchten Wilhelm Schneider und Mitarbeiter die Gewinnung schwefelhaltiger Glukoside (Ber., Bd. 47, p. 1258).

Die aus Pankreasproteid, Leberproteid und Inosinsäure isolierte Pentose ist nach J. v. Braun d-Ribose, wie durch Umsetzung eines Organopentosepräparates mit Diphenylmethandimethylhydrazin festgestellt wurde, das bereits früher zum Nachweis von Carbonylgruppen in manchen Fällen empfohlen wurde (Ber., Bd. 46, p. 3949).

Aus einer Lycoperdonart isolierten Yashiro Kotake und Yoshita Sera eine Lykoperdin genannte Substanz, $C_{13}H_{21}N_2O_9$, die Biuretreaktion, Jodreaktion und Reduktionsprobe zeigt und mit Alkaloidreagenzien fällbar ist; bei der Hydrolyse gab sie über 90% Glukosamin und ca. 14% Ameisensäure (ZS. f. physiol. Ch., Bd. 88, p. 56).

Auf eine umfangreiche Arbeit von J. U. Nef über Dissoziationsvorgänge in der Zuckergruppe kann nur verwiesen werden (Ann. d. Chem., Bd. 403, p. 204—383).

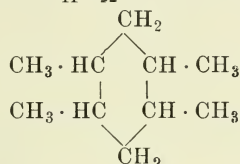
Interessant ist die Beobachtung von Heinrich Wieland, dass Traubenzucker beim Schütteln seiner wässrigen Lösung mit Palladium unter Ausschluss von Luftsauerstoff bei 40° in beträchtlicher Menge unter Bildung von Kohlensäure verbrannt wird (Ber., Bd. 47, p. 3327).

II. Carboeyclische Verbindungen.

Cycloparaffine.

Amé Pictet und M. Bouvier untersuchten das Verhalten der Steinkohle bei der Destillation unter vermindertem Druck, nachdem die Extraktion mit Benzol zu Kohlenwasserstoffen der hydroaromatischen Reihe geführt hatte (cf. diese Fortschr., Bd. V, p. 151). Das Destillat bestand neben Gasen, die dem Wasser der Pumpen, einen an Butadien und Isopren erinnernden Geruch erteilten, aus Wasser, das saure Reaktion zeigte, aber kein Ammoniak, auch nicht in Salzform enthielt, und Teer (ca. 4%); zurück blieb Koks, der dem Petroleumkoks sehr ähnelte. Dieser so gewonnene Teer ist von dem gewöhnlichen Steinkohlenteer völlig verschieden. Die pyrogene Zersetzung des Vakuumteers aus lieferte Wasser von alkalischer Reaktion, das viel Ammoniak enthielt, Gase, die hauptsächlich aus H und gesättigten Kohlenwasserstoffen der Methanreihe bestanden, und einen Teer vom Geruche des gewöhnlichen Steinkohlenteers, der Phenole, pyridinartig riechende Basen, Benzol, Naphtalin und Anthracen enthielt. Danach ist anzunehmen, dass die bei der trocknen Destillation der Steinkohle resultierenden Stoffe nicht

unmittelbare Produkte der Destillation sind. Der Vakuumteer erwies sich als dem kanadischen Petroleum sehr ähnlich. Er bestand aus Alkoholen, ungesättigten und gesättigten Kohlenwasserstoffen; letztere sind z. T. Cycloparaffine der Formel $C_{10}H_{20}$ und $C_{11}H_{22}$, von denen ersterer als Hexahydrodurol



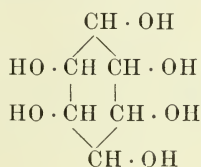
angesprochen wird (Ber., Bd. 46, p. 3342).

C. Harries teilt mit, dass das von ihm als Abbauprodukt des Kautschuks gewonnene Diketon nicht 1,5-Cyclooctandion, wie früher angegeben (cf. diese Fortschr., Bd. VIII, p. 282), sondern Diacetylpropan:



vorstellt (Ber., Bd. 47, p. 784).

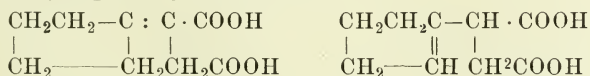
Heinrich Wieland und Robert S. Wishart glückte die Synthese des im Tier- und Pflanzenreich verbreiteten Inosits:



indem sie reines Hexaoxybenzol in wässriger Suspension mit Wasserstoff in Gegenwart von Palladiumschwarz reduzierten. Das Produkt war mit natürlichem Inosit identisch (Ber., Bd. 47, p. 2082).

Bei der Reduktion hydroaromatischer Oxymethylenverbindungen nach der Methode von Skita wird nach A. Kötze und E. Schaefer die Oxymethylengruppe zur Methylgruppe reduziert, z. B. liefert Oxymethylen-campher so Methylcampher (Journ. f. prakt. Ch. [2], Bd. 88, p. 604).

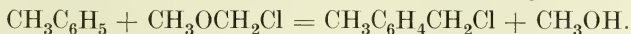
Cyclopentanon und ähnliche Ketone kondensieren sich nach Hans Stobbe mit Bernsteinsäureester in zweierlei Weise; es entsteht Cyclopentyliden- neben Cyclopentenylbernsteinsäure:



(Journ. f. prakt. Ch. [2], Bd. 89, p. 341).

Benzolderivate, Halogen-, Nitrokörper.

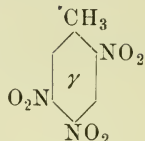
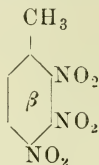
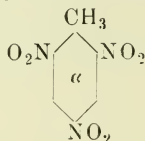
Marcel Sommelet stellte Homologe des Benzylchlorids her, indem er auf ein Gemisch von Kohlenwasserstoff mit Chlormethyläther in Schwefelkohlenstoff- oder Tetrachlorkohlenstofflösung bei tiefer Temperatur Zinn-tetrachlorid einwirken liess, z. B. gemäss der Gleichung:



Verwendet man Aluminiumchlorid als Kondensationsmittel, so bilden sich nebenher Äther, z. B. $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OCH}_3$ (C. r., Bd. 157, p. 1443).

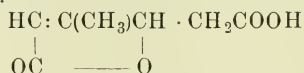
Bei der Nitrierung des Toluols entstehen nach einer eingehenden Untersuchung von W. Will von den sechs möglichen Trinitrotoluolen nur die

drei bekannten als α , β und γ bezeichneten Verbindungen, deren Formeln mit Sicherheit festgestellt wurden.

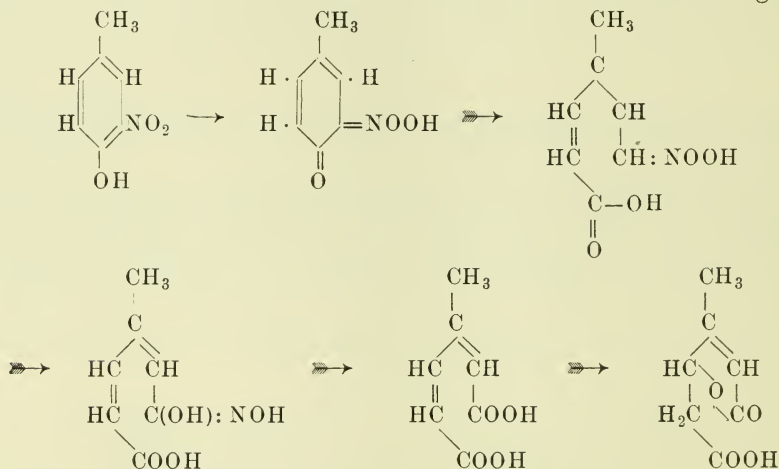


β - und γ -Trinitrotoluol tauschen bei der Behandlung mit Alkali oder Alkalicarbonat bei Abwesenheit oder Gegenwart von Alkohol mit grösster Leichtigkeit eine Nitrogruppe gegen eine Hydroxyl- oder Alkoxygruppe aus; dabei gelangt man zu den Salzen bzw. Äthern der entsprechenden Dinitrokresole. Beim Benzol ist auch nur eine dreifache Nitrierung möglich; ein in der Literatur beschriebenes Tetranitrobenzol existiert nicht (Ber., Bd. 47, p. 704).

Über eine direkte Benzolringsspaltung ohne Abbau berichten H. Pauly und Mitarbeiter. Bei der Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure auf o-Nitro-p-Kresol entsteht eine Säure, deren Konstitution als $\Delta \alpha\beta$ -Methylcrotonlaktone- γ -essigsäure:



festgestellt wurde. Der Reaktionsmechanismus ist wahrscheinlich folgender:



(Ann. d. Chem., Bd. 403, p. 119).

Nitrosoverbindungen, Amine.

In Fällen, wo die Fischer-Heppische Umlagerung aromatischer Nitrosamine in p-Nitrosobasen mit alkoholischer Salzsäure nicht gelingt, lässt sich nach J. Houben häufig die Nitrosogruppe unter Umgehung des entsprechenden Nitrosamins in den Kern aromatischer Basen mittelst Natriumnitrit und rauchender Salzsäure einführen; z. B. gelingt so die Gewinnung von p-Nitrosophenylglycin: $\text{ONC}_6\text{H}_4\text{NH} \cdot \text{CH}_2\text{COOH}$ aus Phenylglycin leicht (Ber., Bd. 46, p. 3984).

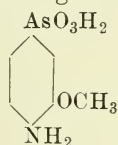
Heinrich Wieland und Moritz Offenbacher kamen bei der Oxydation von Diphenylhydroxylamin in ätherischer Lösung mittelst Silberoxyd zu einem Diphenylstickstoffoxyd benannten Körper (C_6H_5)₂N : O mit

4wertigem Stickstoff. Er erinnert in seinem Verhalten sehr an sein anorganisches Vorbild: NO_2 , bildet prächtig rote Krystalle und besitzt ausserordentliche Reaktionsfähigkeit. Aus angesäuerter verdünnter Jodkaliumlösung macht Diphenylstickstoffoxyd in der Kälte sofort Jod frei, wobei es zu Diphenylamin reduziert wird. Brom wird sofort entfärbt unter Bildung von Tetrabromdiphenylamin (Ber., Bd. 47, p. 2111).

S. Gabriel und J. Colman berichten über α -Phenyl- β -chloräthylamin: $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{NH}_2)\text{CH}_2\text{Cl}$, das aus α -Phenyl- β -oxäthylamin: $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{NH}_2)\text{CH}_2\text{OH}$, letzteres aus dem Oxim des Acetophenonalkohols zugänglich, gewonnen wurde (Ber., Bd. 47, p. 1866).

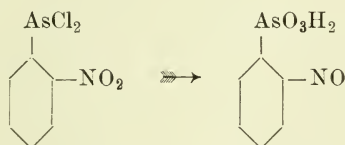
Arsenverbindungen.

L. Benda fand, dass ebenso wie die Einführung von Methylgruppen in den Benzolkern aromatischer Substanzen nach P. Ehrlich im allgemeinen den therapeutischen Wert herabsetzt, die Methoxygruppe dystherapeutisch wirkt, wie sich aus der Untersuchung der o-Anisidinarsinsäure



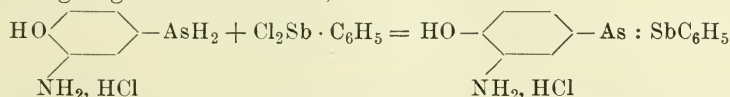
und Derivaten davon ergab (Ber., Bd. 47, p. 995).

Bei der Insolation von 2-Nitrophenylarsenoxyd und alkoholischer Salzsäure während einiger Wochen tritt nach P. Karrer Umlagerung zu o-Nitroso-phenylarsinsäure ein:



Von anderen untersuchten halogenierten Arsenkörpern sind die 3,5-Dichlorphenylarsinsäure und die 3,5-Dichlor-4-jodphenylarsinsäure erwähnenswert, die bei Mäusen intensiven Icterus erzeugen (Ber., Bd. 47, p. 96, 1779).

Ebenso wie Arsine sich mit Arsenoxyden oder Arsendichloriden zu Arsenoverbindungen nach dem Schema: $\text{RAsH}_2 + \text{OAs}\cdot\text{R}' = \text{RAs} : \text{AsR}'$ kondensieren lassen, kann man auch nach P. Ehrlich und P. Karrer Arsine mit Stibinoxyden, Stibindichloriden, Wismuttrihalogeniden usw. umsetzen und gelangt so zu Arseno-stibino-Verbindungen und Arseno-bismuto-Verbindungen genannten Stoffen, z. B.

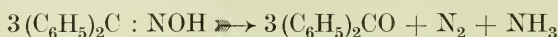


Diese Kondensationen erfolgen leicht bei gewöhnlicher Temperatur; bei Verwendung anorganischer Chloride von Antimon und Wismut verläuft die Reaktion allerdings nicht einheitlich, da sich auch 3 Mol. Arsin mit 2 Mol. SbCl_3 , BiCl_3 zu „Polyarseno-stibino-Verbindungen“ usw. zu verbinden scheinen. Die Arseno-stibino-Verbindungen zeigen bemerkenswerte Heilwirkungen gegenüber mit Trypanosomen infizierten Tieren, am günstigsten wirkte das 3-Amino-4-oxarseno 4'-acetaminostibinobenzol-Chlorhydrat (Ber., Bd. 46, p. 3564).

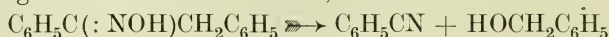
Aldehyde, Ketone.

Gewisse Säureamide zu Aldehyden abzubauen gelingt nach R. A. Weermann, wenn man Säureamide in Methylalkohol mit alkalischer Hypochloritlösung behandelt. Dabei entstehen Carbaminsäureester, z. B. aus Zimmtsäureamid der Styrylcarbaminsäureester: $C_6H_5CH : CHNHCOOCH_3$, die bei der Verseifung mit Säuren Aldehyde, z. B. Phenylacetaldehyd geben. Es konnten auch die ersten Einwirkungsprodukte von Natriumhypochlorit, die Halogenamide, z. B. $C_6H_5CH : CHCONHCl$ isoliert werden, die mit Barytwasser in die Bariumsalze der Carbaminsäuren übergehen (Ann. d. Chem. Bd. 401, p. 1).

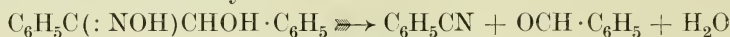
A. Kötze und O. Wunstdorf prüften das Verhalten von Ketoximen beim Erhitzen in Abwesenheit von Sauerstoff. Dabei erfolgt Spaltung in Keton, Stickstoff und Ammoniak:



oder Spaltung in Nitrile und Alkohole, z. B.:



bzw. Nitrile und Aldehyde:



(Journ. f. prakt. Ch. [2], Bd. 88, p. 519).

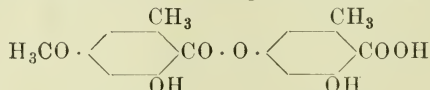
Phenole.

Das von Erik Clemmensen angegebene Reduktionsverfahren der CO- zur CH_2 -Gruppe mittelst amalgamiertem Zink und Salzsäure (cf. diese Fortschr., Bd. VIII, p. 277) scheint weitgehender Anwendung fähig. So wurden jetzt aliphatisch-aromatische Oxyketone zu Phenolen, z. B. p-Oxyacetophenon zu p-Äthylphenol und aromatische Aldehyde zu den entsprechenden Phenolen, z. B. Salicylaldehyd zu o-Kresol reduziert (Ber., Bd. 47, p. 51).

F. Mauthner gelangte bei der Kuppelung von p-Oxyacetophenon mit Acetobromglukose und nachfolgender Verseifung zum Gluco-p-oxyacetophenon, das sich als identisch mit dem aus den Nadeln der Edeltanne gewonnenen Glucosid, Picein erwies (Journ. f. prakt. Ch. [2], Bd. 88, p. 764).

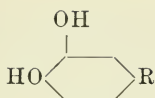
M. Guggenheim konnte zeigen, dass in den Schalen von Vicia Faba eine Substanz enthalten ist, die als 3,4-Dioxyphenyl- α -aminopropionsäure: $C_6H_3(OH)_2CH_2CH(NH_2)COOH$, erkannt wurde (ZS. f. physiol. Ch., Bd. 88, p. 276).

Die in manchen Flechten vorkommende Eversäure hat nach Emil und Hermann O. L. Fischer nachfolgende Struktur:



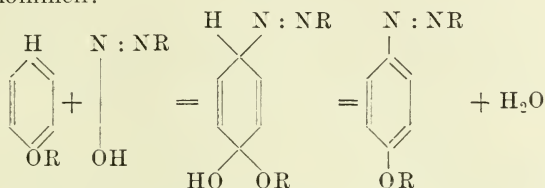
denn sie ist eine Monomethyllecanorsäure, da sie bei der Methylierung mit Diazomethan dasselbe Produkt wie die Lecanorsäure (cf. diese Fortschr., Bd. VIII, p. 287), nämlich den Methylester der Trimethylätherlecanorsäure liefert. Die Stellung der Methoxygruppe steht fest, weil die Eversäure, die durch Spaltung der Eversäure mit Alkali entsteht, das p-Methylätherderivat der Orsellinsäure ist (Ber., Bd. 47, p. 505).

Riko Majima und Ikuya Nakamura reduzierten Urushiol, den Hauptbestandteil des Japanlaeks zu einem Hydrourushiol, das sich wahrscheinlich von der Formel



ableitet, in dem R eine längere Seitenkette bedeutet. Bei der Oxydation wurde nämlich Palmitinsäure erhalten (Ber., Bd. 46, p. 4080).

K. H. Meyer und Mitarbeiter machten die überraschende Beobachtung, dass, wie die Phenole, auch Phenoläther mit Diazoverbindungen zu koppeln vermögen. Zur Erklärung wird eine Addition der Diazokörper nach dem Schema angenommen:

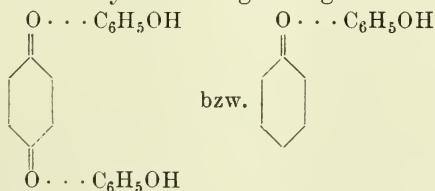


Die Kuppelung tritt nicht in allen Fällen ein: z. B. ist Diazobenzol selbst ungeeignet. Im allgemeinen koppeln die Diazoverbindungen um so energischer, je negativer ihre Substituenten sind. Umgekehrt wirken negative Gruppen in den Phenoläthern der Kuppelung entgegen; positive Reste, wie Alkoxy- oder Alkylgruppen steigern die Kuppelungsfähigkeit, jedoch nur, wenn sich die Substituenten in m-Stellung befinden (Ber., Bd. 47, p. 1741; vgl. auch K. v. Auwers und F. Michaelis, Ber., Bd. 47, p. 1275).

Chinone, Chinhydrone.

Chloranil lässt sich nach Richard Kempf und Hans Möhrke direkt rein mit guter Ausbeute aus Phenol herstellen, wenn man dieses mit konzentriertem Königswasser übergießt, die heftige Reaktion abwartet und noch längere Zeit danach erwärmt. Bromanil gewinnt man analog aus Phenol beim Übergießen mit starker Bromwasserstoffsäure und Hinzufügen von konzentrierter Salpetersäure (Ber., Bd. 47, p. 2615).

P. Pfeiffer widerspricht der bisherigen Ansicht, dass in den als Molekülverbindungen aufzufassenden Chinhydronen die Hydroxylgruppen der benzoiden Komponente koordinativ an die Carbonylsauerstoffatome der chinoiden Komponente gebunden seien, da es ihm gelang, auch aus Phenoläthern oder aromatischen Kohlenwasserstoffen mit Chinonen typische chinhydronartige Körper zu isolieren. Da Hexamethylbenzol mit Chloranil sich auch zu einem Chinhydron verbindet, können die Nebervalenzen der benzoiden Reste auch nicht von den aromatisch gebundenen H-Atomen ausgehen. Folgende Schemata werden für die Chinhydrone vorgeschlagen:



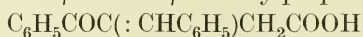
(Ann. d. Chem., Bd. 404, p. 1).

Säuren.

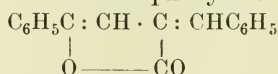
Hans Stobbe und Curt Schönberg erörtern erneut (cf. diese Fortschr., Bd. V, p. 146) die Frage nach der Isomerie der 4 Zimtsäuren. Sie nehmen

chemische Isomerie nach ihren Versuchen an. Denn die Lösungen der Allo- und der 2 Isozimtsäuren sind ungleich, weil die drei Säuren unter feststehenden Bedingungen unverändert umkrystallisierbar sind und ungleiche Lösungsgemische von je zwei Säuren hergestellt werden können; ferner kann man ungleiche Gemische von Schmelzen bereiten, ihre Zusammensetzung ist außer von der Natur der geschmolzenen Säuren gesetzmässig davon abhängig, wie lange und wie hoch die Schmelzflüsse erhitzt werden. Schliesslich existieren auch bestimmte Gesetzmässigkeiten bei den Umwandlungen der Säuren (Ann. d. Chem., Bd. 402, p. 187).

Nach W. Borsche lässt sich β -Benzoylpropionsäureester, der aus Benzol, Bernsteinsäureanhydrid und Aluminiumchlorid leicht gewinnbar ist, mit Benzaldehyd unter Anwendung von Alkalihydroxyd oder Salzsäuregas als Kondensationsmittel zur β -Benzal- β -benzoylpropionsäure:

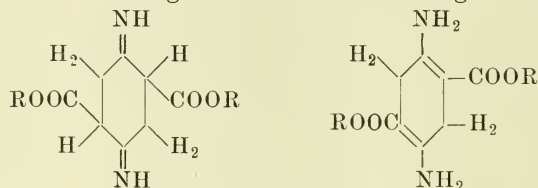


umsetzen, unter den Bedingungen der Perkin'schen Zimtsäuresynthese führt die Kondensation dagegen zum Benzalphenylkrotonlacton,



(Ber., Bd. 47, p. 1108).

Hans Liebermann fand, dass die aus Succinylobernsteinsäuredialkylestern mit Ammoniak oder primären Aminen entstehenden Körper in zwei verschiedenen Formen auftreten können. Die einen sind farblos und werden als Imino-, die anderen farbigen als Aminoverbindungen aufgefasst:

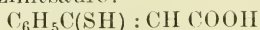


Die durch Oxydation mit Jod erhältlichen p-Dialkyl- bzw. Diarylamino-terephthalsäureester sind stark farbig und existieren zuweilen in zwei verschiedenfarbigen Formen (Ann. d. Chem., Bd. 404, p. 272).

Eduard Kopetschni und Ladislaus Karczag gelang die Gewinnung von Salicylsäurechlorid beim Behandeln von salicylsaurem Natrium mit Thionylchlorid. Dabei bildet sich eine durchscheinende, opaleszierende Masse, aus der man das Säurechlorid mittelst Extraktion oder Destillation im Hochvakuum isolieren kann. Auf analogem Wege lassen sich auch andere Oxyssäurechloride bereiten (Ber., Bd. 47, p. 235).

Schwefel-, Selenverbindungen.

Zu der β -Sulphydryl-zimtsäure:

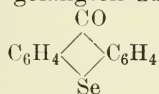


kamen Emil Fischer und Walter Brieger, als sie Phenylpropionsäure und Thioharnstoff zusammenschmolzen und den dabei resultierenden, als Thiocarbamid-Phenylpropionsäure: $\text{HN} : \text{C}(\text{NH}_2) \cdot \text{S} \cdot \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5) : \text{CHCOOH}$ aufzufassenden Körper mit Natronlauge spalteten (Ber., Bd. 47, p. 2469).

Th. Zincke und C. Ebel beschreiben Darstellungen und Verhalten des 1-Phenol-3- und des 1-Phenol-4-merkaptans. Ausgangsprodukte waren die entsprechenden Phenolsulfosäuren; deren Carbäthoxyderivate wurden in die

Sulfochloride verwandelt, diese zu den Merkaptanen reduziert und dann die Carbäthoxygruppe abgespalten (Ber., Bd. 47, p. 923, 1100).

R. Lesser und R. Weiss gelangten zum Selenoxanthon,



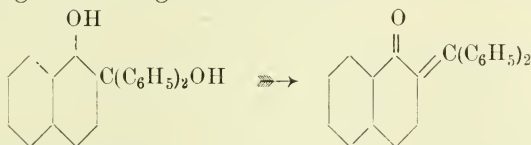
beim Behandeln von Diphenylselenid-o-carbonsäure mit konzentrierter Schwefelsäure, die Carbonsäure ist aus Selenophenol und diazotierter Anthranilsäure erhältlich (Ber., Bd. 47, p. 2505).

III. Mehrkernige aromatische Verbindungen.

Diaryl-, Triarylmethangruppe.

Triphenyl-thiocarbinol ($\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SH}$ bildet sich nach D. Vorländer und Ernst Mittag bei der Einwirkung von alkoholischer mit Schwefelwasserstoff gesättigter Natriumalkoholatlösung auf Triphenylchlormethan. Das Carbinol zeigt ziemlich starke Tendenz zur Abtrennung der SH-Gruppe. Schon mit konzentrierter Schwefelsäure wird in der Kälte unter Bildung von Triphenylcarbinol Schwefelwasserstoff entwickelt. Mit Natrium und Alkohol wurde Triphenylmethan, mit Chlor in Tetrachlorkohlenstofflösung Tetraphenylchlormethan erhalten (Ber., Bd. 46, p. 3450).

Eigentümlich verhält sich nach Hugo Kauffmann und Max Eger das α -Oxy- β -naphthylidiphenylcarbinol beim Erhitzen. Es spaltet dabei Wasser ab unter Bildung eines rot gefärbten Chinons:



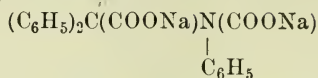
(Ber., Bd. 46, p. 3779).

W. Schlenk und Mitarbeiter fanden, dass Triarylmethyle Natriummetall zu addieren vermögen, wenn man nach der zur Herstellung von Metallketylen (cf. diese Fortschr., Bd. VIII, p. 285) empfohlenen Methode verfährt. Die Reaktionen werden mit Natriumpulver gewöhnlich in Äther nach Verdrängung der Luft durch Stickstoff ausgeführt. Beim Triphenylmethyl ist die Anwendung von Natriumamalgam nötig, da sonst leicht Umlagerung zu Benzhydryltetraphenylmethan ($\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CHC}_6\text{H}_4\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ erfolgt. Man gewinnt so eine ziegelrote Natriumverbindung $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CNa}$, die gegen Luft sehr empfindlich ist. Mit Wasser gibt sie Triphenylmethan, mit Kohlensäure Triphenylessigsäure, mit Jodmethyl Methyltriphenylmethan usw. Ebenso addieren Tetraarylhydrazine, die nach Wieland zu Diarylstickstoff Ar_2N zu dissoziieren vermögen (cf. diese Fortschr., Bd. V, p. 149), Metall. Tetraphenylhydrazin gibt eine K-Verbindung, die mit Kohlendioxyd diphenylcarbaminsäures Kalium liefert, das mit Säure sofort Diphenylamin gibt (Ber., Bd. 47, p. 1664). Nach dem Verfahren lassen sich auch Metalladditionen an mehrfache Bindungen ausführen, besonders additionsfähig sind mit Arylgruppen verknüpfte. Untersucht wurden bisher hauptsächlich die Typen:



So gibt Stilben eine Dinatriumverbindung, die mit Wasser in Diphenyläthan zerfällt. Benzophenon-Phenylimid liefert gleichfalls eine Dinatrium-

verbindung $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CNa} \cdot \text{N} \cdot \text{NaC}_6\text{H}_5$. Sie bildet mit Wasser Anilinodiphenylmethan, mit Kohlendioxyd das Salz:

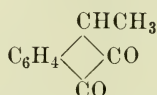


aus den mit Säure Diphenylanilinoessigsäure resultiert usw. (Ber., Bd. 47, p. 473).

IV. Kondensierte Kerne.

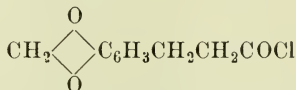
Inden, Naphthalin.

J. v. Braun und G. Kirschbaum beschreiben das 3-Methyl-1,2-diketohydrinden,

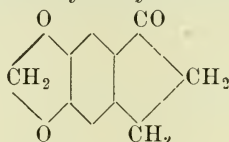


das sich dem Isatin sehr ähnlich verhält (Ber., Bd. 47, p. 3041).

W. Borsche und W. Eberlein beobachteten, dass das Chlorid der β -Methylendioxyphenylpropionsäure:



sich im Vakuum nicht unzersetzt destillieren lässt, sondern dabei unter Salzsaureabspaltung in Methylendioxy- α -Hydrindon:

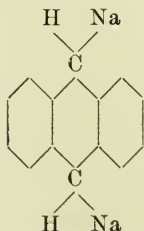


übergeht. Analog geben die beiden nächst höheren homologen Chloride Methylendioxy- α -ketotetrahydronaphthalin und Methylendioxybenzosuberone. Hingegen tritt der Ringschluss beim β -Phenylpropionsäurechlorid und höheren Homologen nicht ein (Ber., Bd. 47, p. 1460).

Rudolf Lesser untersuchte α - und β -Methylnaphthalin näher, die jetzt technisch hergestellt werden (Ain. d. Chem., Bd. 402, p. 1).

Anthracen.

Nach W. Schlenk verhält sich Anthracen gegenüber Natrium wie eine ungesättigte Substanz. Es gibt beim Schütteln mit Natriumpulver eine tiefblaue Natriumverbindung:



Diese liefert mit Wasser Dihydroanthracen, mit Kohlendioxyd je nach den Bedingungen Dihydroanthracen-mono- bzw. -dicarbonsäure (Ber., Bd. 47, p. 480).

Einige Chlor-Substitutions- und Additionsprodukte des Anthracens beschreiben C. Liebermann und M. Beudet (Ber., Bd. 47, p. 1011).

Fritz Weigert und L. Kummerer berichten über das Verhalten der Anthracencarbonsäuren beim Belichten (Ber., Bd. 47, p. 898).

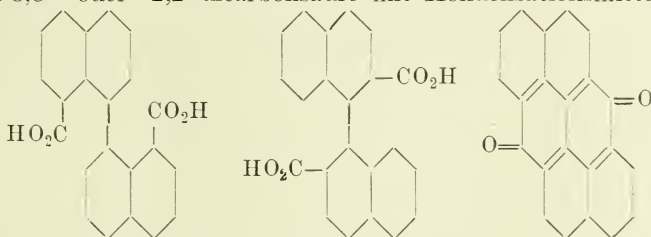
Andere kondensierte Kerne.

Ernst Philipp gelangte zum linearen Dinaphtanthracen,



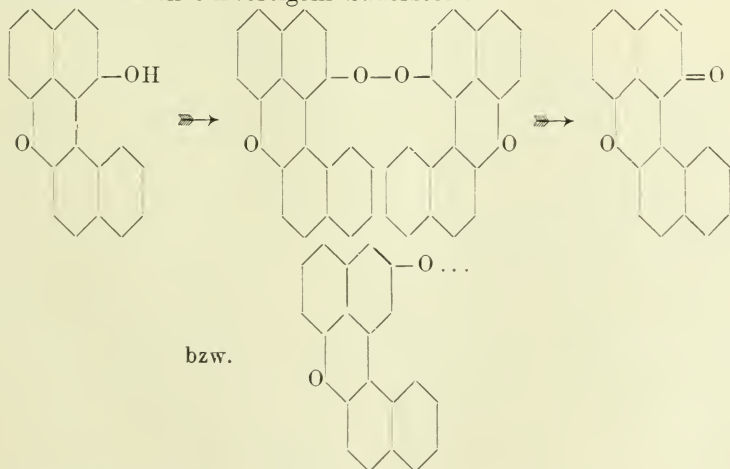
als er Tetrahydrodinaphtanthracen, das bei der Reduktion von Diphtaloylbenzol mit Jodwasserstoff und Phosphor entsteht, über rotglühende reduzierte Kupferspäne leitete (Monatsh. f. Ch., Bd. 35, p. 375.)

Ludwig Kalb gewann ein neues Chinon beim Behandeln von 1,1'-Binaphtyl-8,8'- oder -2,2'-dicarbonsäure mit Kondensationsmitteln:



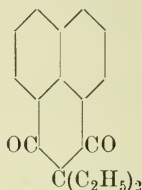
Es wird als Anthanthron bezeichnet. Die Substanz ist orange gefärbt und ein Küpenfarbstoff (Ber., Bd. 47, p. 1724).

Nach Rudolf Pummerer und Fritz Frankfurter wird β -Binaphtol durch dehydrierende Mittel zunächst unter Bildung eines Oxydringes in Oxybinaphtylenoxyd verwandelt, das aber unter Verlust von einem H-Atom sofort weiter zu einem chinonähnlichen gelbbraunen Körper oxydiert wird. Dieser dissoziiert in differenten Lösungsmitteln bei genügender Verdünnung unter starker Violettfärbung der Lösung erheblich zu einem als α -Ketomethyl betrachteten sehr reaktionsfähigen Radikal mit dreiwertigem Kohlenstoff oder vielleicht auch einwertigem Sauerstoff:



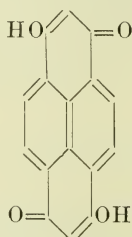
(Ber., Bd. 47, p. 1472).

Indandione beschreiben Martin Freund und Karl Fleischer. Aus Diäthylmalonylchlorid und Naphthalin, z. B. entsteht ein 1,8-Naphyldiäthylindandion:



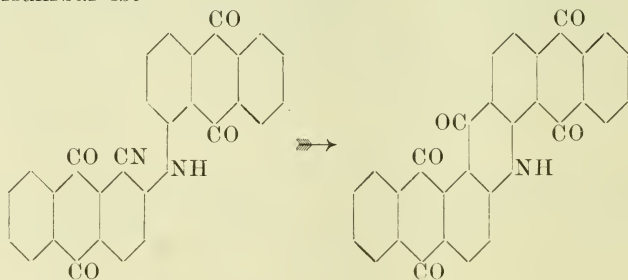
neben zwei Isomeren, in denen der Säurerest in 1,2- bzw. 2,3-Stellung des Naphthalinkerns eingreift (Ann. d. Chem., Bd. 402, p. 51).

Zum Pyren gelangten die gleichen Autoren, als sie das Kondensationsprodukt aus dem Dianhydrid der 1,8,4,5-Naphthalintetracarbonsäure und Malonester von der wahrscheinlichen Formel:



über Zinkstaub destillierten (Ann. d. Chem., Bd. 402, p. 77).

Alfred Schaarschmidt gibt ein Verfahren zur Gewinnung komplizierter Ringketone an. Danach kuppelt man o-Halogenbenzo- oder -anthrachinonitrile mit Aminen zu o-Cyanimininen, die mittelst konzentrierter Schwefelsäure in Acridone übergehen; z. B. wird aus 1-Cyan-2-bromanthrachinon und 1-Aminoanthrachinon ein Körper erhalten, der in 1,2,2',1'-Dianthrachinon überführbar ist



(Ann. d. Chem., Bd. 405, p. 95).

Fortschritte auf dem Gebiete der chemischen Komplexverbindungen. II.

1. Juli 1913 bis 1. Juli 1914.

Von

Fritz Ephraim.

Im Anschluss an die Untersuchungen über Amminkomplexe mag hier noch eine solche über die Nitrosokomplexe Platz finden. W. Manchot (Ber., Bd. 47, p. 1601) ist es gelungen, durch Fällen einer alkoholischen Lösung von Stickoxyd-Ferrochlorid mit sekundärem Ammoniumphosphat ein Ferrophosphat zu isolieren, das auf ein Ferroatom ein Mol. Stickoxyd enthält. Die interessante Verbindung ist dunkelbraun und krystallisiert, sie schmilzt schon bei 16^0 und oxydiert sich leicht, indem sie in weisses Ferriphosphat übergeht. Auch Ätzalkalien, Ferrocyankalium u. a. liefern beim Versetzen mit Stickoxyd-Ferrosalzlösung Niederschläge, die Stickoxyd enthalten, aber diese Substanzen sind nicht rein. Manchot sieht in ihnen Verbindungen vom Kation $\text{Fe}(\text{NO})^{++}$, glaubt aber, dass die Stickoxydanlagerung sich zuerst am ganzen Molekül vollzieht und dass die Bildung des komplexen Kations erst ein sekundärer Vorgang ist. Er kommt zu diesem wohl in dieser Form nicht unanfechtbaren Schluss, weil alle Tatsachen, die der Ionisation entgegenwirken, die Anlagerung des Stickoxyds begünstigen. — Er zeigte weiterhin, dass solche Ferrosalze, die sechs Nebenvalezen betätigen, wie z. B. Tripyridylferrosalze, $(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2)_3 \cdot \text{FeR}_2$, Stickoxyd nicht aufnehmen, es sei denn, dass die eine Nebenvalezenbindung schwächer ist, wie z. B. in $\text{M}_3\text{FeCy}_5 \cdot \text{NH}_3$. — Schliesslich gibt Manchot noch quantitative Messungen, welche die Existenz einer Verbindung $\text{CuBr}_2 \cdot \text{NO}$ in Lösung dartun und zeigt, dass beim Kupfer die Fähigkeit, NO zu addieren, auf das Sulfat, Chlorid und Bromid beschränkt ist. Einige Überführungsversuche, die er anführt, bringen gegenüber den Untersuchungen von Kohlschütter (Ber., Bd. 44, p. 1429) nicht viel Neues und genügen noch nicht, dessen etwas kompliziertere Betrachtungsweise dieser Verbindungen zu entkräften.

III. Halogeno- und Cyanosalze.

Rosenheim hatte bereits früher gefunden, dass die Verbindung des vierwertigen Molybdäns, $\text{K}_4\text{Mo}(\text{CN})_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ bei der Oxydation mit Permanganat nur halb so viel Permanganat verbraucht, als zur Gewinnung der sechswertigen Stufe nötig ist. Es gelang ihm nun, gemeinsam mit Dehn (Ber., Bd. 47, p. 392) eine ganze Reihe von analogen Wolframverbindungen herzustellen, die sich von der Säure $\text{H}_4\text{W}(\text{CN})_8$ ableiten und die bei der Oxydation ebenfalls nur die Hälfte des theoretisch vorauszusehenden Oxydationsmittels verbrauchen. Rosenheim und Dehn erklären diese eigentümliche Tatsache dadurch, dass durch die Beanspruchung des Molybdänatoms mit acht Nebenvalezen ebensoviel oder mehr Bindungsenergie verbraucht wird, als durch Betätigung einer Hauptvalenz. Nun hat kurz darauf O. Olsson (Ber., Bd. 47, p. 917) nachweisen können, dass bei der Oxydation der vierwertigen Wolframverbindung $\text{M}_4\text{W}(\text{CN})_8$ mit Permanganat eine solche des fünfwertigen Wolframs entsteht, der die Formel $\text{M}_3\text{W}(\text{CN}_8)$ zukommt und dass diese so „stark komplex“ ist, dass sie einer weiteren Oxy-

dation nicht leicht unterliegt. Das gleiche macht Olsson für die Molybdänverbindungen wahrscheinlich. Durch diese gewiss interessante Aufklärung des Oxydationsmechanismus scheint aber dem Ref. die Bedeutung der Rosenheimschen Beobachtung keineswegs vermindert zu sein. Es bleibt nach wie vor bestehen, dass durch die Belastung mit acht Cyanresten die Oxydationsfähigkeit des Molybdäns und Wolframs eine merkliche Veränderung erfährt, so dass sie die fünfwertige Stufe nicht mehr zu überschreiten vermag und es ist nur eine andere Ausdrucksweise, wenn man die Verminderung des Reduktionspotentials als Folge „starker Komplexbildung“ bezeichnet. Wir dürfen uns aus einer Fortsetzung der Versuche über diesen Gegenstand eine bedeutende Förderung unserer Anschauungen über die Valenz versprechen.

D. Strömholm (ZS. f. anorg. Ch., Bd. 84, p. 208) hat eine grössere Reihe von Komplexverbindungen des Mercuricyanides mit Ferrocyaniden dargestellt. Mit Ausnahme von zwei Verbindungen, die auf ein Mol. Ferrocyanid zwei Mol. Quecksilbercyanid enthalten, zeigen alle dargestellten Salze die Formel $M_4Fe(CN)_6, 3Hg(CN)_2$. Strömholm schlägt für diese eigenartige Salzklasse die Formulierung $Me_4[Fe(Hg(CN)_4)_3]$ vor. Er betrachtet die Gruppe $Hg(CN)_4$ als koordinativ zweiwertig, so dass die Koordinationszahl sechs des Ferroatoms erreicht wäre. — Alkalicuproferrocyanide, meist vom Typus $Me_2Cu_2Fe(CN)_6$, haben Bhaduri und Sarkar (ZS. f. anorg. Ch., Bd. 82, p. 164) dargestellt. Es sind zitronengelbe, schwer lösliche Verbindungen. Bei Gegenwart von Ammoniak entstehen Ammoniakate die rot sind und drei Mol. NH_3 enthalten. Es werden auch einige basische Verbindungen beschrieben, die aber wohl Zufallsprodukte sind.

A. Gutbier (Ber., Bd. 46, p. 2098, 1913) beschreibt die Alkalisalze der Säure H_2OsBr_6 , die dunkelbraune Oktaeder bilden und um so schwerer löslich sind, je höher das Atomgewicht des Alkalimetalls ist. Gemeinsam mit A. Rausch (Journ. prakt. Ch. (2), Bd. 88, p. 409) hat er ferner eine sehr grosse Anzahl organischer Salze der Säure H_2PtBr_6 dargestellt, die schwer löslich sind und schön krystallisieren. Ihre Farbe ist hell- bis dunkelrot. Mit Weinzierl (ZS. f. anorg. Ch., Bd. 86, p. 169) beschrieb er weiterhin zahlreiche ähnliche Salze der Hexachloro- und Hexabromotellursäure. Die Chlorosalze sind gelb, die Bromosalze rot. Alle entsprechen dem normalen Typus. Alkalisalze der Säure H_2PtBr_6 stellte er mit Krauss und v. Müller (Ber., d. phys.-chem. Soc. Erlangen, Bd. 45, p. 25) dar und zahlreiche Salze der Säure $HAuCl_4$ mit J. Huber (ZS. f. anorg. Ch., Bd. 85, p. 353). Alle diese Verbindungen zeigen in ihrer Zusammensetzung und in ihrem Verhalten keine Besonderheiten, ebensowenig wie das von M. Delépine (C. r., Bd. 158, p. 1276) ausführlich untersuchte Li_3IrCl_6 .

Über die Bildung von Doppelhalogeniden aus Schmelzen liegen mehrere Untersuchungen vor. A. Korreng (N. Jahrb. f. Miner., Beilagebd. 37, p. 51) hat eine ausführliche Studie über das thermische Verhalten binärer Systeme aus Thallochlorid und Chloriden zweiwertiger Metalle veröffentlicht. Die Chloride von Magnesium, Calcium, Strontium, Zink, Cadmium, Zinn und Blei gaben dabei sämtlich Doppelverbindungen mit Thallochlorid, nur das Bariumchlorid bildet eine Ausnahme. Auch Systeme von Cuprochlorid mit Lithium-, Natrium- und Kaliumchlorid untersuchte Korreng. Die Bildungsfähigkeit von Verbindungen und von Mischkrystallen bringt er in interessanter Weise in Beziehung zum periodischen System, leider entziehen sich seine Ausführungen einer kurzen Wiedergabe.

Durch Aufnahme von Schmelzdiagrammen fand Scarpe (Atti dei Linc. [5], Bd. 22, II, p. 452), dass eine Verbindung $3\text{AgNO}_3 \cdot 2\text{AgJ}$ existiert, die auch beim Schmelzen beständig ist; AgBr gibt zwar gleichfalls mit AgNO_3 eine Verbindung, sie zerfällt aber beim Schmelzen; AgCl verbindet sich mit AgNO_3 überhaupt nicht. Die Reihenfolge der Affinität zum Nitrat, die also beim Jodid am grössten ist, ist entgegengesetzt der bei den Thalloverbindungen beobachteten. Bromide und Jodide des Lithiums und Natriums geben nach Sandonnini und Scarpe (Atti dei Linc. [5], Bd. 22, II, p. 517) mit den analogen Verbindungen des Silbers beim Schmelzen keine Doppelsalze. Eine ausführliche Übersicht über die Resultate, die sich bisher bei der thermischen Analyse binärer Gemische von Chloriden ein- und zweiwertiger Metalle ergeben haben, verdanken wir Sandonnini (Gazz. chim. Ital., Bd. 44, I, p. 290). Interessenten müssen auf das Original verwiesen werden.

Über die Bildung von Doppelhalogeniden auf nassem Wege liegen folgende Beobachtungen vor:

Verbindungen anorganischer Komponenten. — R. J. Meyer (ZS. f. anorg. Ch., Bd. 86, p. 257) hat die komplexbildende Kraft der Scandiumverbindungen untersucht. Das Scandiumchlorid vermag in wässriger oder salzsaurer Lösung mit keinem Alkalichlorid, ausser dem Caesiumchlorid, eine Doppelverbindung zu geben, mit dem übrigens auch Neodym-, Praseodym-, Samarium und Lanthanchlorid, wie Meyer fand, Verbindungen eingehen. Scandiumfluorid dagegen liefert auch mit Natrium-, Kalium- und Ammoniumfluorid Salze der Formel M_3ScF_6 .

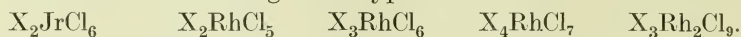
Magnac hatte geglaubt, zwei deutlich verschiedene Salze von der Formel $\text{K}_2\text{SnF}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ aufgefunden zu haben. Diesen kaum erklärlichen Isomeriefall hat Briggs (ZS. f. anorg. Ch., Bd. 82, p. 441) durch den Nachweis aus der Welt geschafft, dass nur dem einen dieser Salze die Marignacsche Formulierung zukommt, während das andere die Zusammensetzung $\text{K}_2(\text{SnF}_5\text{OH}) \cdot \text{H}_2\text{O}$ besitzt.

Schüttelt man Quecksilberhaloide mit Lösungen von Alkalihaloiden, so enthalten die Bodenkörper (Quecksilberhaloid) keine Doppelsalze, wie Herz und Paul (ZS. f. anorg. Ch., Bd. 82, p. 431) fanden. In der Lösung dagegen liegen die Quotienten der Konzentrationen von Alkali- oder Erdalkalihaloide zu Quecksilberhaloid vielfach nahe den Werten 0,5, 0,75, 1 oder 2.

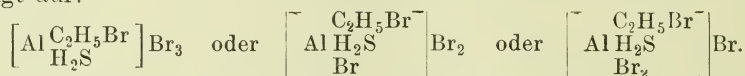
Ferriehlorid vermag nach Mc Kenzie (Am. Chem. Journ., Bd. 56, p. 308) im Maximum sechs Moleküle von salzsauerm Anilin und o-Toluidin, aber nur drei vom m- und p-Toluidin zu addieren. Auch Ferrochlorid nimmt sechs Mol. o-Toluidin auf und bildet damit das einzige bisher bekannte Salz vom Typus $\text{FeCl}_2 \cdot 6\text{MCl}$. Anilin gibt merkwürdigerweise im Maximum die Verbindung $\text{FeCl}_2 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Verbindungen mit organischen Komponenten. — Eine Reihe von Doppelverbindungen des PtJ_4 , CuJ_2 und AgJ mit den Jodiden organischer Basen beschreiben Datta und Ghosh (Journ. Am. Chem. Soc., Bd. 36, p. 1017). Bemerkenswert ist, dass das Platinjodid vier Mol. Basisjodid aufzunehmen vermag, während die Silberverbindungen auf ein Mol. Basisjodid 1,5 oder 2 Mol. Jodsilber enthalten. S. Gupta (Journ. Am. Chem. Soc., Bd. 36, p. 747) erhielt eine Anzahl von Doppeljodiden des dreiwertigen Goldes mit Aminen. Bei einer grösseren Anzahl dieser Verbindungen sollen sich drei Mol. Goldjodid mit vier Mol. Basisjodid verbinden. Cadmiumjodid gibt, wie R. Datta

(Journ. Am. Chem. Soc., Bd. 35, p. 949) fand, weisse Niederschläge mit Tetraalkylammoniumjodiden, sowie mit Jodiden zyklischer Basen, die alle zwei Moleküle Basisjodid auf ein Cadmiumjodidmolekül enthalten. Auch Quecksilberjodid in Jodkaliumlösung gibt mit solchen Jodiden Fällungen, in denen neben dem Typus 2 : 1 auch der Typus 3 : 2 vorliegt. O. v. Fraenkel (Monatsh. f. Ch., Bd. 35, p. 119) untersuchte Methyl- und Äthylaminverbindungen der Rhodium- und Iridiumchlorschwefelsäure und konstatierte dabei die Existenz folgender Typen:

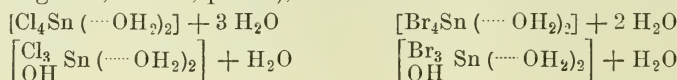


Hier zu besprechen sind noch einige Verbindungsklassen, die nicht als „Doppel“-haloide aufzufassen sind. W. Plotnikow (Journ. d. russ. phys.-chem. Ges., Bd. 45, p. 1162) isolierte die Verbindung $\text{AlBr}_3 \cdot \text{H}_2\text{S}$ durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine Schwefelkohlenstofflösung des Bromids. Als er aber anstatt Schwefelkohlenstoff Äthylbromid, Äthylenbromid oder Bromoform anwandte, wurde noch je ein Molekül dieser Lösungsmittel in die Verbindung aufgenommen. Plotnikow fasst diese Verbindungen wie folgt auf:

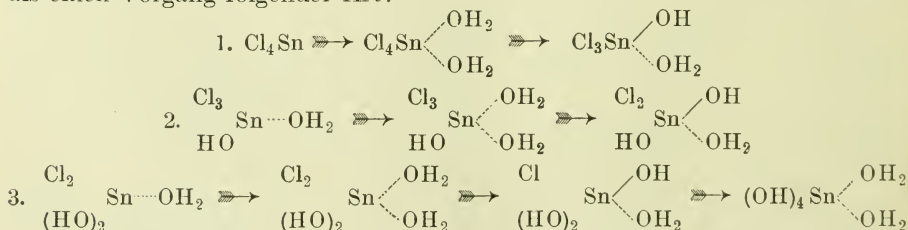


Bei der Zersetzung mit Wasser werden die Bromalkyle geschwefelt, liefern also Merkaptan bzw. analoge Produkte. —

Zinnbromid und -chlorid sowie Verbindungen wie $\text{Sn}(\text{OH})\text{Br}_3$, aq. zeigen keine Leitfähigkeit in wässriger Lösung. Sie sind daher nach Pfeiffer (ZS. f. anorg. Ch., Bd. 87, p. 235), da die Koordinationszahl des Zinns 6 ist, als

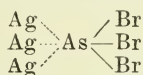


aufzufassen. Die ausserhalb der Klammer geschriebenen Wassermoleküle befinden sich wohl in Form von Poly-Wassermolekülen gleichfalls im inneren Komplex, da „anomale“ Zusammensetzungen bei den Zinnverbindungen speziell dann auftreten, wenn die Addenden an Sauerstoff gebundenen, also additionsfähigen Wasserstoff enthalten. Von dieser Konstitutionsauffassung ausgehend, betrachtet Pfeiffer die Hydrolyse der Zinnverbindungen als einen Vorgang folgender Art:

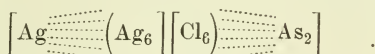


Verbindungen ähnlicher Art sind nach Fichter und Müller (Chem.-Ztg., Bd. 38, p. 693) als Zwischenprodukte bei der Seidenerschwerung anzunehmen. Diese führt zuerst zu Körpern wie $[\text{Sn}(\text{Aminosäure})_4]\text{Cl}_4$, die dann durch Hydrolyse in $[\text{Sn}(\text{OH})(\text{Aminosäure})_3]\text{Cl}_3 \rightleftharpoons \dots [\text{Sn}(\text{OH})_3(\text{Aminosäure})]\text{Cl} \rightleftharpoons \text{Sn}(\text{OH})_4$ übergehen. Es bleibt so schliesslich $\text{Sn}(\text{OH})_4$ in dem aufgelockerten, sonst aber unveränderten Fibrin zurück. —

Schliesslich gehört hierher nebst einer von Puschin und Krieger (Journ. d. russ. phys.-chem. Ges., Bd. 46, p. 559) durch thermische Analyse nachgewiesenen Verbindung zwischen Arsentribromid und Naphthalin noch eine neue, höchst interessante Klasse von Arsenhaloidverbindungen. Die geringe Zahl von Verbindungen, in denen Metalle ausschliesslich Nebenvalenzen betätigen und zu denen die Metallocarbonyle, die sog. Nitrometalle und die Verbindungen wie $\text{Ca}(\text{NH}_3)_4$ gehören, haben Hilpert und Herrmann (Ber., Bd. 46, p. 2218, 1913) um eine neue Gruppe bereichert. Sie fanden, dass Arsenrichlorid und -bromid in Stande sind, molekulares Silber und Kupfer beim Schütteln aufzunehmen. So entstehen teils Verbindungen von drei Metallatomen mit einem Molekül Arsenhalogenid, teils Verbindungen wie $2\text{AsCl}_3 \cdot 7\text{Ag}$. Diese beiden Typen entsprechen den schon früher bekannten Ammoniakaten $\text{AsCl}_3 \cdot 3\text{NH}_3$ und $2\text{AsCl}_3 \cdot 7\text{NH}_3$. Für den ersten Typus schlagen Hilpert und Herrmann die Formulierung

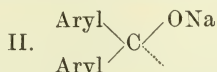
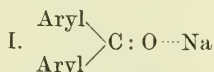


vor, für den zweiten erwägen sie die Existenz einer festen Lösung von Verbindungen vom Typus I. mit Metall, gegen den sie aber auch mit Recht mancherlei Bedenken äussern. Der Ref. möchte die Formulierung



vorschlagen, die dem Verhalten der Verbindungen gut entspricht. Diese Verbindungen geben beim Behandeln mit Cyankalium ihr gesamtes Halogensilber ab und hinterlassen AgAs_2 , bei anderen Reaktionen, so beim Behandeln mit Alkalien, zeigen sie dagegen noch den Zusammenhang zwischen Arsen- und Halogenatomen, indem sie dabei metallisches Silber hinterlassen.

Ob nicht auch die „Metallketyle“ von Schlenk und Thal (Ber., Bd. 46, p. 2840) lieber als Nebenvalenzverbindungen zu deuten sind, z. B. nach I., anstatt als Verbindungen des dreiwertigen Kohlenstoffs (II.)¹ wie Schlenk und Thal wollen, mag hier unerörtert bleiben.

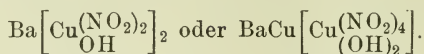


Dass die Alkalimetalle aber wirklich in Stande sind, Nebenvalenzen zu betätigen — was früher zuweilen bezweifelt wurde — ergibt sich aus einer Untersuchung von J. Lifschitz (ZS. f. phys. Ch., Bd. 87, p. 562). Dieser bewies durch physikalisch-chemische Methoden das Vorliegen innerer Komplexverbindungen bei chromoisomeren Alkalisalzen der Äthylnitrolsäure, Diphenylviolursäure und anderen Säuren; solche inneren Komplexsalze sind aber kaum anders denkbar, als dass sich das Alkalimetall mit an der Komplexbildung beteiligt.

IV. Komplexe mit anderen anorganischen Säureresten.

Zahlreiche Wismutdoppelnitrite haben Ball und Abram (Journ. Chem. Soc. Lond., Bd. 103, p. 2110) dargestellt; sie entsprechen den beiden Typen $\text{X}_3\text{Bi}(\text{NO}_2)_6$ und $\text{X}_2\text{YBi}(\text{NO}_2)_6$, worin X die Elemente NH_4 , K, Rb, Cs und Tl bedeutet, Y die Elemente Li, Na und Ag. Auch Kurtenacker (ZS. f. anorg. Ch., Bd. 82, p. 204, 1913) hat komplexe Nitrite untersucht,

nämlich die des Kupfers. Während er mit Kalium und Rubidium komplexe Nitrite von der Formel $\text{Me}_3\text{Cu}(\text{NO}_3)_5$ erhalten konnte, entsteht mit Barium nur ein komplexes Nitrit

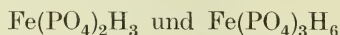


Mit anderen Metallen liessen sich komplexe Nitrite überhaupt nicht erhalten, vielmehr entsteht hier häufig die Verbindung

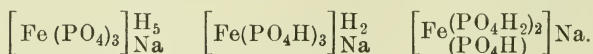


Überführungsversuche zeigten, dass das Kupfer bei grösserer Verdünnung zur Anode, bei geringerer zur Kathode wandert.

Weinland und Ensgraber (ZS. f. anorg. Ch., Bd. 84, p. 340) haben Phosphato-, Sulfato- und Perchloratoferrisäuren untersucht. Von zwei komplexen Phosphatoferrisäuren



wurden Natrium- und Ammoniumsalze gewonnen, während die Darstellung von Kaliumsalzen nicht gelang. Die Salze entstehen aus Lösungen, die Ferrihydroxyd, Alkali und überschüssige Phosphorsäure enthalten, nach langer Digestion. Sie sind schwach rosa gefärbt und in Wasser schwer löslich. Auch die freien Säuren liessen sich gewinnen. Ihre Konstitution folgt einerseits aus der Zusammensetzung der Salze, anderseits ergibt sich ihr komplexer Charakter aus dem Ausbleiben gewisser Eisenreaktionen, wie Reduktion durch Jodkalium oder Rotfärbung mit Rhodanid; schliesslich spricht die Farbe für eine Komplexverbindung. Die genaue Zusammensetzung des Anions lässt sich noch nicht angeben; die Tatsache, dass von der Diphosphatoferrisäure nur ein einbasisches Natriumsalz erhalten werden konnte, würde für die Formel $[\text{Fe}(\text{PO}_4)_2]\text{Na}$ sprechen, es könnte aber auch ein saures Salz $[\text{Fe}(\text{PO}_4)_2]\text{Na}^{\text{H}_2}$ vorliegen. Ebenso sind bei dem Natriumsalz der Triphosphatoferrisäure folgende Formulierungen möglich:



Ein alkalifreies Ferriphosphat von rosa Farbe und der Zusammensetzung $\text{FePO}_4 \cdot 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ ist nach Weinland und Ensgraber wohl als $[\text{Fe}(\text{PO}_4)_2]\text{Fe} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ aufzufassen, die gelblichweissen Phosphate von gleicher Zusammensetzung $\text{FePO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ aber, die aus Ferrisalzen und primärem oder sekundärem Natriumphosphat entstehen, und die sich von den obigen, rötlichen Verbindungen durch ihre Leichtlöslichkeit in verdünnten Mineralsäuren unterscheiden, stellen jedenfalls Phosphate von Aquoferribasen vor.

Was nun die Sulfatoferrisäuren anbetrifft, so entstehen deren Salze durch Erhitzen der Mischungen von Ferrisalzen mit Alkalisulfat und Schwefelsäure und bilden glänzende weissliche Blättchen. Die Sulfatoferrisäuren haben die Formeln



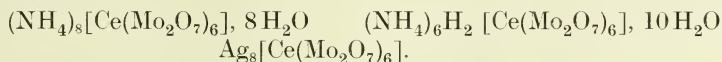
Zum Anion dieser Säuren gehört kein Wasser, obgleich mehrere der Salze wasserhaltig sind, denn das Ammoniumsalz ist wasserfrei. In Wasser lösen sich die Verbindungen nur unter tiefgreifender Veränderung. — Schliesslich wurde auch ein komplexes Chloratosalz gewonnen, dem die Formel

$[\text{Fe}(\text{ClO}_4)_4]\text{Na}$, $6\text{H}_2\text{O}$ zukommt. Auch dieses Salz ist schwach rosa. Das Ferriperchlorat selbst hat die Formel $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ und ist nicht komplex. —

H. Müller (N. Jahrb. f. Mineral., Beilbd., 30, p. 1) untersuchte auf thermischem Wege die binären Systeme von Calcium- und Lithiumsulfat mit Alkalisulfaten und konstatierte eine Reihe von Verbindungen. A. Wolters (ebendort, p. 55) durchforschte in gleicher Weise das ternäre System $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{NaF} + \text{NaCl}$. — Das Scandiumsulfat ist nach R. J. Meyer (ZS. f. anorg. Ch., Bd. 86, p. 257) sowie nach Wirth (ZS. f. anorg. Ch., Bd. 87, p. 1) als Scandiumsalz einer komplexen Scandiumschwefelsäure $\text{H}_3[\text{Sc}(\text{SO}_4)_3]$, also als $\text{Sc}[\text{Sc}(\text{SO}_4)_3]$ aufzufassen; diese Säure bildet auch Verbindungen mit Alkalien, wie $\text{K}_3[\text{Sc}(\text{SO}_4)_3]$. Komplexe Karbonate des Scandiums wurden gleichfalls von Meyer nachgewiesen; sehr ausgeprägt ist schliesslich die Fähigkeit, komplexe Oxalate zu bilden, denen die Formel $\text{MSc}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ (Meyer) und $\text{M}_3[\text{Sc}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$, $5\text{H}_2\text{O}$ (Wirth) zukommt.

Polysäuren. — Das Kapitel der Polysäuren fand in diesem Jahre im Gegensatz zu früher verhältnismässig geringe Beachtung. Die Theorie dieser Verbindungen von Miolati-Rosenheim ist inzwischen Gemeingut der Chemiker geworden. Die experimentellen Untersuchungen erstrecken sich hauptsächlich auf Molybdate und Phosphate.

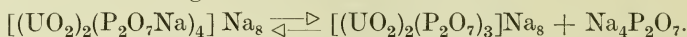
Analog früher erhaltenen Thorverbindungen ist eine neue Gruppe von Cerimolybdänsalzen, die Barbieri (Att. dei Linc. [5], Bd. 23, I, p. 805) erhalten hat und denen er, gemäss der Miolatischen Auffassung, die folgenden Formeln zuerteilt:



Auch von einer Rhodiummolybdänsäure, $3\text{M}_2\text{O}$, Rh_2O_3 , 12MoO_3 , $20\text{H}_2\text{O}$ lehrte Barbieri (Att. dei Linc. [5], Bd. 23, I, p. 334) das Ammonium- und Kaliumsalz kennen. — Rosenheim, Weinberg und Pinsker (ZS. f. anorg. Ch., Bd. 84, p. 217) haben die Molybdänsäurephosphite, -hypophosphite und -subphosphate untersucht. Den erstgenannten liegt ein Anion $\left[\text{P}_{\text{H}}^{(\text{Mo}_2\text{O}_7)_3''}\right]$ zugrunde, von dem das Ammonium-, Natrium-, Kalium- und Guanidiniumsalz dargestellt wurde. Das Ammoniumsalz entsteht aus phosphoriger Säure und „Molybdänmischung“ und kann als empfindliches Erkennungsmittel für die Gegenwart phosphoriger Säure dienen, denn man kann damit 0,5 mg dieser Säure noch bequem nachweisen. Es bildet einen fast farblosen, in grösserer Menge gelblich gefärbten krystallinischen Niederschlag. Ein analog zusammengesetztes Wolframsäurephosphit existiert nicht, vielmehr erhielten die Autoren bei Versuchen, ein solches darzustellen, eine Verbindung $\text{Na}_3[\text{P}(\text{W}_2\text{O}_7)_3]$, $16\text{H}_2\text{O}$, und mit arseniger und Molybdänsäure ein Molybdänsäurearsenit $\text{M}_3[\text{As}(\text{Mo}_2\text{O}_7)_3]$, H_2O . Ein von Rosenheim, Weinberg und Pinsker dargestelltes Molybdänsäurehypophosphit hat die Formel $\left[\text{P}_{\text{H}_2}^{(\text{Mo}_2\text{O}_7)_2}\right]\text{NH}_4$, $6\text{H}_2\text{O}$, ein Subphosphat die Zusammensetzung $\text{Na}_2[\text{P}(\text{Mo}_2\text{O}_7)_3]$, $8\text{H}_2\text{O}$.

P. Pascal (C. r., Bd. 157, p. 932; Bull. soc. chim. [4], Bd. 13, p. 1089) konnte in Lösungen, die Natriumpyrophosphat und Uranylphosphat enthalten, zwei Komplexsalztypen nachweisen. Dem einen erteilt er die

Formel $[(\text{UO}_2)(\text{P}_2\text{O}_7)_3]\text{Na}_8$; hier können auch zwei Natriumatome durch einen Uranylrest ersetzt sein. Der andere, weniger beständige ist in wässriger Lösung teilweise nach folgendem Schema dissoziiert:



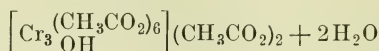
Ein Beweis für die Richtigkeit dieser Formulierung wird nicht gegeben. — Aus Kaliumcyanat und Uranyl nitrat erhielt Pascal die Verbindung $[(\text{UO}_2)(\text{CNO})_4]\text{K}_2$, die nur bei Gegenwart eines Überschusses von Cyanat beständig ist, sonst aber Kaliumcyanat abspaltet.

V. Komplexe mit organischen Säuren und Alkoholen.

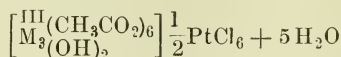
Höchst erfolgreich hat auf diesem Gebiete Weinland mit seinen Schülern gearbeitet. Weinland und Reihlen (ZS. f. anorg. Ch., Bd. 82, p. 426) konnten zeigen, dass die von Späth (Monatsh. f. Ch., Bd. 33, p. 235, 1912) als normale Ferri- bzw. Chromiacetate, $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3$ und $\text{Cr}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3$ aufgefassten Salze sich in Wirklichkeit von der Triferri(chromi)hexacetatobase ableiten. Das Ferrisalz bildet in Wahrheit ein Gemisch oder eine Verbindung der Komponenten



das Chromisalz hat die Zusammensetzung

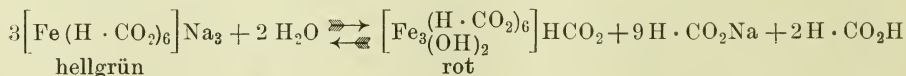


Aus dem Ferri- wie dem Chromisalz konnten nämlich die charakteristischen Chloroplatinate

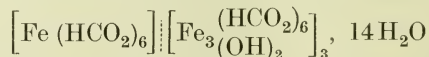
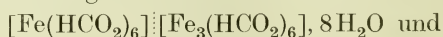


isoliert werden.

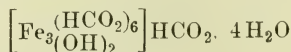
Bei den Formiaten liegen nach Weinland und Reihlen die Verhältnisse so, dass sich, z. B. aus Natriumformiat und Ferrinitrat, bei Gegenwart von viel überschüssigem Formiat das hellgrüne Anion $[\text{Fe}(\text{H} \cdot \text{CO}_2)_6]'''$ in Lösung befindet, während bei geringerem Überschuss das rote Kation $[\text{Fe}_3(\text{H} \cdot \text{CO}_2)_6] \cdots$ bzw. $\left[\text{Fe}_3 \begin{smallmatrix} (\text{H} \cdot \text{CO}_2)_6 \\ (\text{OH})_2 \end{smallmatrix} \right] \cdot$ auftritt, so dass in Lösungen ein Gleichgewicht etwa nach



herrscht. Demgemäss können die aus Lösung isolierten Salze das Anion wie das Kation gleichzeitig enthalten. Es wurde z. B. gefunden:



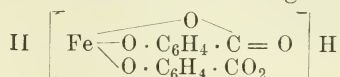
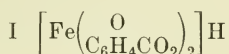
sowie Mittelstufen. Ein Ersatz des Anions in der einfachsten Verbindung:



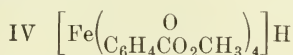
durch anorganische Säurereste gelang nicht. — Auch das Verhalten von Chromisalzen gegen Formiate haben Weinland und Reihlen studiert. Aus Lösungen von 30 Molekülen Natriumformiat auf 1 Mol. Chrominitrat

scheidet sich die grünviolette Verbindung $[\text{Cr}(\text{H} \cdot \text{CO}_2)_6]\text{Na}_3$, $4\frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ aus, ist der Überschuss an Formiat noch grösser, so erhält man grüne Nadeln anderer Zusammensetzung, bei weniger Formiat violette Pulver.

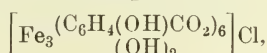
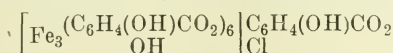
Salicylsäure bildet mit Ferrisalzen sowohl Ferrisalicylsäure wie auch eine Salicylatoferribase, wie Weinland und Herz (Ann., Bd. 400, p. 219) feststellten. Salze einer tiefroten Disalicylatoferriensäure von der Formel I und der Konstitution II entstehen aus Lösungen von Eisen-



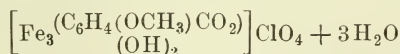
chlorid und Alkalisalicylat, die bestimmte Mengen freies Alkali enthalten. Fügt man aber zu einer konzentrierten Lösung von Alkalisalicylat tropfenweise sehr verdünnte Ferrichloridlösung, so erhält man eine feurig rotgelbe Lösung, die das Salz einer Trisalicylatoferriensäure (III) enthält. Unter Verwendung von Salicylsäureester wurde schliesslich das Kaliumsalz einer Tetrasalicylatoferriensäure (IV) erhalten.



In allen diesen Verbindungen befindet sich ein anionischer Komplex; es lässt sich aber auch ein kationischer erhalten, wenn man die Menge des Eisenchlorids bei der Darstellung erhöht. Aus Lösungen von vier Molekülen Alkalisalicylat und mindestens einem Molekül Ferrichlorid erhält man einen veränderlichen Niederschlag, der in keinem Falle weniger als sechs Salicylsäurereste auf drei Eisenatome enthält. Weinland und Herz erteilen daher der zugrunde liegenden Base die Formel $[\text{Fe}_3(\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{CO}_2)_6](\text{OH})_3$. Von ihr leiten sich komplizierte Salze ab, die z. B. aus den Komponenten

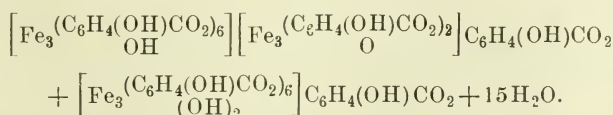


meist durch Zusammentritt mehrerer derselben, aufgebaut sind. In ganz gleicher Weise reagiert auch die o-Methoxybenzoesäure; hier wurde ein Perchlorat von der Formel:



gewonnen. Auch die p-Methoxybenzoesäure zeigt das gleiche Verhalten, während die m-Verbindung andersartige Salze liefert.

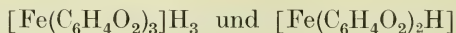
Natürlich existieren auch Salze, die gleichzeitig der Kation der Ferribase und das Anion der Ferrisäure enthalten und deren Zusammensetzung dadurch besonders kompliziert erscheint. Etwas vereinfachen sich die Verhältnisse dadurch, dass in diesen Verbindungen nur die Di-, nicht aber die Trisalicylatoferriensäure auftritt, dagegen tritt durch Doppelsalzbildung wieder Komplikation ein. Es möge hier als Beispiel nur die Formulierung eines einzigen dieser Körper gegeben werden, andere Verbindungen sind ähnlich:



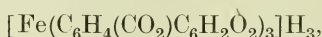
Im Anschluss hieran ergibt sich die bekannte Violettanfärbung, die Salicylsäure mit Ferrisalzen liefert, als herrührend von einem Ferrisalz

der Disalicylatoferriisäure; leider ist es nicht möglich, auszugsweise die hierauf bezüglichen Ausführungen von Weinland und Herz wiederzugeben. Auch die Grünfärbung, die Ferrisalze in Brenzkatechinslösungen geben, hat ihre Ursache in der Bildung analoger Verbindungen. Wenn schliesslich noch berichtet wird, dass auch Salze der Disalicylatoferriisäure mit der Hexasalicylatoferribase dargestellt wurden, so sind damit die wesentlichsten Punkte dieser ausserordentlich reichhaltigen Untersuchung hervorgehoben.

Weinland und Binder hatten früher zwei Brenzkatechin-Ferrisäuren,

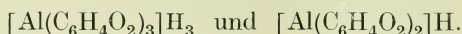


kennen gelehrt. Sie berichten nunmehr (Ber., Bd. 47, p. 977) über Salze der Ferrisäure einer anderen o-Dioxyverbindung, nämlich des Alizarins. Die Alizarinferrisäure besitzt die Formel

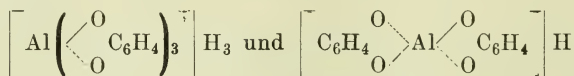


man erhält ihre Alkalisalze durch Umsetzung einer alkoholischen Lösung von Ferriacetat mit Alizarin und Alkalihydroxyd. Die Salze sind dunkel schwarzrot, die Lösungen aber violett, wohl infolge von Abspaltung von Alkalizarat. Alkalien zersetzen die Salze nicht, wohl aber fällen schon sehr verdünnte Säuren Alizarin aus.

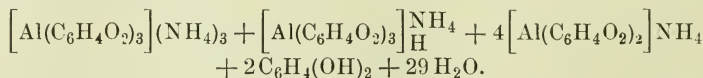
Schliesslich haben Weinland und Denzel (Ber., Bd. 47, p. 737) noch Brenzkatechin-Aluminiumsäuren untersucht. Diese entsprechen völlig den schon bekannten Brenzkatechinferrisäuren und haben die Formeln



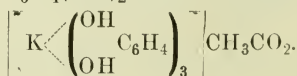
Sie liefern wohlkrystallisierte Alkalisalze, das Aluminium ist in ihnen gegen Ammoniak maskiert, mit Ferrisalzen geben sie die erwähnten Brenzkatechinferrisäuren. Koordinativ sind sie als



zu formulieren. Nicht so leicht erklärlich sind einige Salze, die nicht zu diesen Typen passen und die Weinland und Denzel als Anlagerungsverbindungen verschiedener Salze aneinander, z. T. auch an freies Brenzkatechin, auffassen. Eine solche Verbindung soll z. B. folgende verwickelte Formel haben:

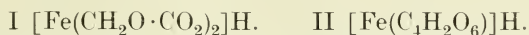


Die Fähigkeit des Brenzkatechins, sich an Salze anzulagern, haben Weinland und Denzel zur Stütze dieser Konstitutionsauffassung noch besonders konstatiert. Das Brenzkatechin bildet in der Tat leicht „übersäure“ Salze, z. B. $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})(\text{OK})$, $2\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$, es lagert sich aber nicht nur an die eigenen Alkalisalze an, sondern auch an diejenigen organischer Säuren. So gibt es (Ber., Bd. 47, p. 2244) Formiate, Acetate, Succinate und Salicylate des Natriums und Kaliums, die ein oder mehrere Moleküle Brenzkatechin aufnehmen und damit wohlkrystallisierte Verbindungen bilden. In diesen kann das Brenzkatechin als „eingelagert“ betrachtet werden, eine Verbindung $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{K}$, $3\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$ hätte demnach die Konstitution

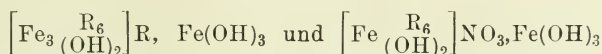


Ähnlich wie Brenzkatechin ist auch Hydrochinon und Pyrogallol zur Anlagerung an Kaliumsalze organischer Säuren befähigt.

In gleicher Richtung bewegen sich auch die Untersuchungen von Paira und von Calcagni. A. Paira (Ber., Bd. 47, p. 1773) hat eine Diglycolatoferrisäure (I) und eine Tartratoferrisäure (II) nebst ihren Alkalisalzen erhalten:

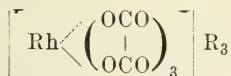


und Calcagni (Att. dei Linc. [5], Bd. 22, II, p. 157) hat interessante basische Salze aliphatischer Oxsäuren dargestellt. Es sind Eisenverbindungen vom Typus

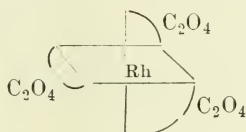
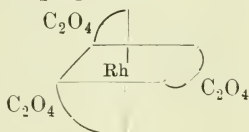


worin R den Rest der Glycolsäure oder der Milchsäure bedeutet. Benzoe- und Salicylsäure bildeten solche Salze nicht.

Auch nach verschiedenen anderen Richtungen hat die Chemie dieser Gruppe von Komplexen Förderung erfahren. Durch Spaltung mit Hilfe der Strychninsalze vermochte A. Werner (Ber., Bd. 47, p. 1954) optisch aktive Salze der Rhodiumoxalsäure



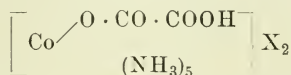
zu gewinnen, die, gemäss obiger Formel als innere Komplexsalze betrachtet, folgende Spiegelbildformen der Radikate zeigen können:



Sehr bemerkenswert ist, dass das racemische Kaliumsalz beim Auskrystallisieren sich spontan spaltet. — Sehr interessante Resultate hat A. Werner (Ann. Bd. 205, p. 212) weiterhin bei der Untersuchung von Mono-oxaloverbindungen erzielt. Zunächst konnte er feststellen, dass die Oxalopentamminkobaltverbindungen saure Salze zu bilden vermögen, während die analogen Tetramminverbindungen hierzu nicht instande sind. Das erklärt sich daraus, dass in der Tetramminverbindung (I) der Oxalorest zwei Koordinationsstellen



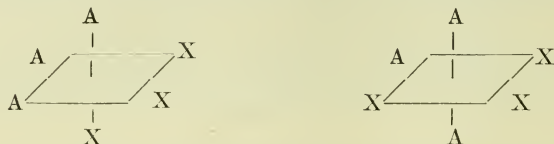
besetzt, während er bei der Pentamminverbindung (II) nur deren eine einnimmt. Von letzterer hätte also das saure Salz die Formel:



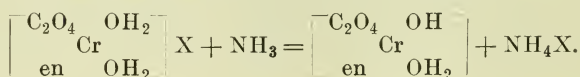
In den Tetramminverbindungen vermag der Oxalsäurerest nicht zwei beliebige Koordinationsstellen am Zentralatom zu besetzen, sondern nur solche in cis-Stellung; denn es gibt keine Stereoisomeren dieser Verbindungen, und die cis-Stellung ergibt sich daraus, dass die Verbindungen vom Typus $[\text{C}_2\text{O}_4\text{Coen}_2]\text{X}$ in optisch-aktiven Isomeren erhältlich sind, was bei Besetzung

von zwei trans-Stellen durch die C_2O_4 -Gruppe nicht möglich wäre. Solche Verbindungen wurden ausser vom Kobalt auch vom Chrom erhalten.

Auch Monooxalotriaminverbindungen wurden von Werner dargestellt und bei diesen die von der Theorie vorausgesehene und lange gesuchte geometrische Isomerie im Sinne der beiden Konfigurationsformeln:

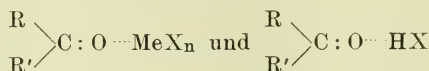


nachgewiesen. Der Raum verbietet es, auf den interessanten Konstitutionsbeweis hier einzugehen, die Isomeren sind auch durch die Farbe verschieden, sie wurden sowohl bei Chloro- als auch bei Nitrooxalotriamin-kobalt aufgefunden. Schliesslich hat Werner noch Oxalodiaquoäthylendiammin-chromisalze beschrieben, die mit Ammoniak in folgendem Sinne reagieren:

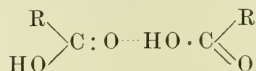


Einen sehr schönen und umfangreichen Beitrag zur Kenntnis der Iridooxalsäuren hat ferner Duffour (Ann. Chim. et Phys. [8], Bd. 30, p. 169) geliefert; es werden daselbst die Salze verschiedener Iridooxalsäuren, Iridochlorooxalsäuren usw. beschrieben. —

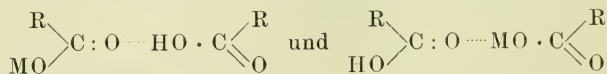
Zahlreich ist die Gruppe der sauren Salze von Carbonsäuren, in vielen Fällen lassen sich saure Salze erhalten, wo normale nicht ohne weiteres darstellbar sind. P. Pfeiffer (Ber., Bd. 47, p. 1580) hat die Konstitution dieser sauren Salze erörtert. Da nach seinen früheren Untersuchungen für die Additionsprodukte von Carbonylkörpern verschiedenster Art die Formeln



anzunehmen sind, so könnte man auch die polymeren Säuren als



deuten. Für die sauren Salze blieben dann die Formeln



von denen Pfeiffer die zweite bevorzugt. —

Bemerkenswert ist die Leichtigkeit, mit der nach Faworski (Journ. f. prakt. Ch. [2], Bd. 88, p. 480) Propyl- und Butylearbinole Verbindungen mit Halogenwasserstoff bilden. Diese Verbindungen fallen in festem Zustande aus, wenn man die gasförmigen Säuren in die Alkohole einleitet, sie entsprechen bei höheren Temperaturen dem Typus $(ROH)_2$, HX , bei niederen enthalten sie gleiche Moleküle der Komponenten.

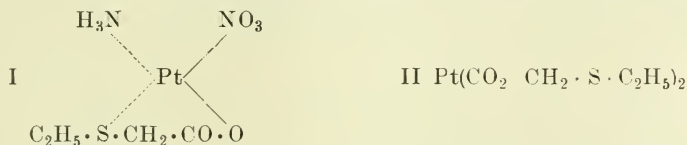
W. Tschelinzew schliesslich (Journ. d. russ. phys.-chem. Ges., Bd. 45, p. 844, 864, 1904, 1912, 1917) hat umfangreiche Untersuchungen über die Bildungswärmen der Additionsprodukte von Alkoholen und Phenolen an magnesiumorganische Alkoholate vom Typus $RO \cdot MgJ$ veröffentlicht. Leider

sind die im „Chemischen Centralblatt“ erklärungslos aus dem russischen Original wiedergegebenen Tabellen nicht verständlich.

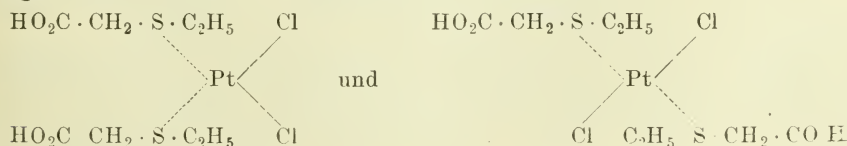
Komplexe mit anderen organischen Verbindungen.

P. Pfeiffer und O. Halperin (ZS. f. anorg. Ch., Bd. 87, p. 335) haben die Additionsfähigkeit von Estern, Äthern und Acetonitril an Stannichlorid, -bromid und -jodid untersucht und haben gefunden, dass die Stabilität dieser Verbindungen vom Chlorid zum Jodid abnimmt, derart, dass das Jodid überhaupt keine solchen Additionsprodukte mehr bildet, so wie es ja bekanntlich auch kein Wasser mehr aufnimmt. Da nun auch die Bildungswärme der Zinnhalogenide vom Chlorid zum Jodid abnimmt, so schliessen Pfeiffer und Halperin, dass mit der Stärke der Hauptvalenzen auch die Stärke der Nebenvalezen sich verringert. Sie bringen dies in Zusammenhang mit der bekannten Tatsache, dass auch umgekehrt Hauptvalenzen gestärkt werden, wenn sich Nebenvalezen betätigen, so wie z. B. CoX_3 -Verbindungen für sich allein nicht beständig sind, wohl aber, wenn auch Nebenvalezen in Funktion treten. Man könnte aber auch daran denken, die Additionsunfähigkeit des SnJ_4 mit der Grösse seines Molekularvolumens in Verbindung zu bringen, ebenso wie der Ref. (Ber., Bd. 45, p. 1322) gezeigt hat, dass bei Ammoniakaten die Bindungsfestigkeit des Ammoniaks von der Atomgrösse des Zentralmetalls abhängt. — Einige Verbindungen von Acetonitril mit Salzen zweiwertiger Metalle hat auch A. Naumann (Ber., Bd. 47, p. 247, 1369) beschrieben.

Cis- und trans-Diamminplatochlorid reagieren, wie Ramberg (Ber., Bd. 36, p. 2353) gefunden hat, sehr verschieden gegen Äthylthioglykolsäure. Aus den cis-Verbindungen wird das Ammoniak leicht abgespalten, es entsteht dabei zuerst höchstwahrscheinlich eine Verbindung von der Formel I, später entsteht die Verbindung II. Ähnlich verläuft die Reaktion mit dem cis-Diamminplatonitrat, während sie mit dem Nitrit



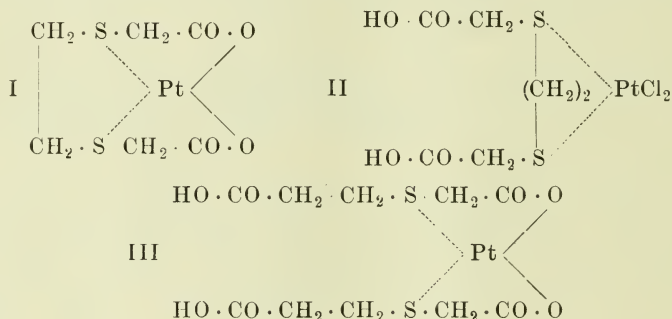
nicht ganz in dieser Weise vor sich geht, immerhin aber unter Abspaltung von Ammoniak. Ganz anders reagieren dagegen die trans-Verbindungen. Hier entstehen recht komplizierte Additionsprodukte, die noch Ammoniak so fest gebunden enthalten, dass es beim Kochen mit Natronlauge kaum abspaltbar ist. — Über andere Verbindungen ähnlicher Art berichtet L. Ramberg (Ber., Bd. 46, p. 3886) in einer zweiten Arbeit. Er hatte früher zwei Körper der Formel $\text{Pt}(\text{CO}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{S} \cdot \text{C}_2\text{H}_5)_2$ erhalten, die er als Stereoisomere gedeutet hatte. Es gelang ihm nun die Konfiguration dieser Substanzen zu ermitteln. Durch Behandeln mit Salzsäure konnte er nämlich zwei Verbindungen erhalten, denen die Formeln



zukommen; auf diese Konfiguration muss geschlossen werden, weil die eine der beiden Verbindungen einen Oxalatoester liefert, also als cis-Verbindung anzusprechen ist, während die andere hierzu nicht imstande ist, also die trans-Verbindung darstellt. Durch Behandeln dieser Chloride mit Silbernitrat lässt sich nun wieder Salzsäure entziehen und es ergeben sich wieder die ursprünglichen beiden Isomeren von $\text{Pt}(\text{CO}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{S} \cdot \text{C}_2\text{H}_5)_2$, die nunmehr stereochemisch als cis- und trans-Verbindung wie folgt aufzufassen sind:

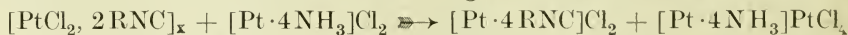


Auch von der Äthylenthioiglykolsäure haben Ramberg und Tiberg (Ber., Bd. 47, p. 730) ein inneres Komplexsalz von der Formel I gewonnen. Man erhält es mit Hilfe von Silbernitrat aus der Verbindung II; diese wieder entsteht im Gemisch mit Verbindung III beim Behandeln von



Platochlorid mit Äthylenthioiglykolsäure. Auch ein der Verbindung II analoges Cuprosalz wurde gewonnen, ferner scheint ein Silbersalz zu existieren.

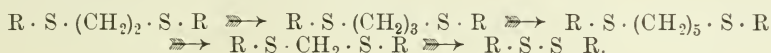
Tschugaeff hatte gefunden, dass Verbindungen von der Formel $\text{PtS}''\text{Cl}_2$ (S'' bedeutet einen Dithioäther von der Formel $\text{R} \cdot \text{S} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{S} \cdot \text{R}$) in zwei isomeren Formen existieren. Er konnte für diese die Formeln $[\text{Pt} \cdot 2\text{S}'']\text{PtCl}_4$ und $[\text{PtS}''\text{Cl}_2]$ erweisen. Die dimere Form geht durch Erhitzen in die monomere über. Ähnlich liegen die Verhältnisse bei den Bromiden, nur ist hier die dimere Form unbeständiger und bei den Jodiden lässt sie sich überhaupt nicht mehr erhalten. Gemeinsam mit Chlopin (ZS. f. anorg. Ch., Bd. 82, p. 401) untersuchte Tschugaeff nunmehr die Nitrite und fand, dass bei diesen die Dimeren den höchsten Beständigkeitsgrad besitzen. Sehr ähnlich liegen die Verhältnisse bei den Additionsverbindungen von Isonitrilen an Platinverbindungen. Hier hatte Ramberg schon vor längerer Zeit zwei Isomere beobachtet, die Tschugaeff und Teearu (Ber., Bd. 47, p. 568) nun gleichfalls als ein Dimeres und ein Monomeres deuten konnten, d. h. als $[\text{Pt} \cdot 4\text{RNC}]\text{PtCl}_4$ und $[\text{Pt} \cdot 2\text{RNC}]\text{Cl}_2$. Der Nachweis geschah in ähnlicher Weise wie bei den Dithioäthern: die eine (rote) Verbindung reagiert nämlich mit dem ersten Reisetzen Salz gemäss dem Schema:



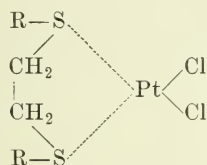
hier ist also $[\text{PtCl}_2, 2\text{RNC}]_x$ als $[\text{Pt} \cdot 4\text{RNC}]\text{PtCl}_4$ zu deuten. Die andere (farblose) Verbindung reagiert mit dem Reisetzen Salz nicht, ist also

wohl als $[\text{Pt} \cdot 2\text{RNC}]\text{Cl}_2$ aufzufassen, zumal sie bei der Behandlung mit mehr Carbylamin in Verbindungen übergeht, die das Ion $[\text{Pt} \cdot 4\text{RNC}]^{++}$ enthalten.

Leitfähigkeitsmessungen, die Tschugaeff und Kobljanski (ZS. f. anorg. Ch., Bd. 83, p. 8) ausgeführt haben, bestätigen, dass in den Verbindungen $[\text{Pt} \cdot \text{S}''\text{Cl}_2]$ keine ionisierbaren Chloratome vorhanden sind, während das Maximum der Ionisation nach Zufügung eines weiteren Moleküls S'' erreicht wird, also bei einer, der Formel $[\text{Pt} \cdot 2\text{S}'']\text{Cl}_2$ entsprechenden Zusammensetzung. Die Stärke der Komplexbildung bei den Verbindungen S'' nimmt in folgender Reihenfolge ab:



Diese Reihenfolge bestätigt, dass Fünfringbildung die Komplexfestigkeit am meisten begünstigt, denn die Verbindung $[\text{Pt}(\text{R} \cdot \text{S} \cdot (\text{CH}_2)_2 \cdot \text{S} \cdot \text{R})\text{Cl}_2]$ ist aufzufassen als



Dass den Verbindungen von der Formel $[\text{Pt} \cdot 2\text{S}'']\text{Cl}_2$ wirklich diese Konstitution zukommt, konnten Tschugaeff und Chlopın (ZS. f. anorg. Ch., Bd. 86, p. 241) auch durch Umsetzung mit Pikraten erweisen. Die Pikrinsäure hat nämlich gar keine Neigung, in das Kation einzutreten und ihr Eintausch gegen Chlor weist auf dessen Stellung im Anion hin. Pikrolon- und Nitroprussidsäure können zu ähnlichen Versuchen dienen.

Andersartig als PtCl_2 reagiert H_2PtCl_6 mit Sulfiden, z. B. mit $(\text{CH}_3)_2\text{S}$. Hier bildet sich nach Tschugaeff und Benewolensky (ZS. f. anorg. Ch., Bd. 82, p. 420) eine Verbindung von der Formel $[\text{Pt} \cdot 4(\text{CH}_3)_2\text{S}]\text{PtCl}_6$, die also zwei- und vierwertiges Platin enthält. Sie zerfällt beim Erwärmen in folgender Weise:



Ihre Konstitution wurde durch Behandeln mit $\text{Pt}(4\text{NH}_3)\text{Cl}_2$ aufgeklärt, wobei sie Methylsulfid und grünes Magnussches Salz nach folgendem Schema liefert:

1. $[\text{Pt} \cdot 4(\text{CH}_3)_2\text{S}]\text{PtCl}_6 + [\text{Pt} \cdot 4\text{NH}_3]\text{Cl}_2 = [\text{Pt} \cdot 4\text{NH}_3]\text{PtCl}_6 + [\text{Pt} \cdot 4(\text{CH}_3)_2\text{S}]\text{Cl}_2.$
2. $[\text{Pt} \cdot 4\text{NH}_3]\text{PtCl}_6 + [\text{Pt} \cdot 4\text{NH}_3]\text{Cl}_2 = [\text{Pt} \cdot 4\text{NH}_3\text{Cl}_2]\text{Cl}_2 + [\text{Pt} \cdot 4\text{NH}_3]\text{PtCl}_4.$
3. $[\text{Pt} \cdot 4(\text{CH}_3)_2\text{S}]\text{Cl}_2 = [\text{Pt} \cdot 2(\text{CH}_3)_2\text{S} \cdot \text{Cl}_2] + 2(\text{CH}_3)_2\text{S}.$

Bücherbesprechungen.

Schuster, Arthur. — „*Ergebnisse der Physik während 33 Jahren (1875–1898)*.“

Vier Vorlesungen, gehalten an der Universität Calcutta, im März 1908. Autorisierte deutsche Ausgabe von Guido Szivessy. Verlag von J. A. Barth, Leipzig, 1913. 160 S. Preis geb. 4 M.

Der Zeitpunkt, mit dem der Verf. seinen historischen Abriss beginnt, ist derjenige seines eigenen Eintrittes in die Wissenschaft, etwa das Jahr 1875. Interessanter als seine Charakterisierung des damaligen Zustandes der Hauptgebiete der Physik ist die durchaus persönlich gefärbte Schilderung der Laboratorien, in denen er gearbeitet hat. Wie bei dem Betriebe der Physik im ganzen der Unterschied zwischen der theoretischen und experimentellen Richtung, so tritt innerhalb des Laboratoriums auch der Gegensatz zwischen der konservativen Neigung hervor, die Werte der Konstanten bekannter Erscheinungen zu verschärfen, und der vorwärtsstürmenden Gewalt, die neue Gebiete zu erschliessen sucht. Es ist nach dem Tone des Berichts und der Wertung der in den letzten 30 Jahren neu aufgetretenen Erscheinungsgruppen nicht zweifelhaft, dass der Verf. mit seinen Sympathien auf dem letzteren Standpunkte steht. Ist so die erste Vorlesung hauptsächlich Fragen des Unterrichts und der wissenschaftlichen Methodik gewidmet, so geben die zweite und dritte die Fortschritte der Physik, und zwar eben reiner Physik, wieder, während die vierte, letzte Vorlesung sich mit der kosmischen und Erdphysik beschäftigt. Ausgegangen wird, wie ja wohl meist, von der Maxwell'schen Theorie der Elektrizität und des Lichts. Dabei wird die Leistung von Heinrich Hertz bezüglich der Realisierung der elektromagnetischen Wellen nicht so hoch bewertet, als dies gewöhnlich geschieht; ja Verf. vertritt geradezu die paradoxe Auffassung, die drahtlose Telegraphie, als die er schon die Ableitung der Magnethnadel durch einen Strom betrachtet, sei eigentlich älter als die Drahttelegraphie. Die Gasentladungen eröffnen dann den Weg zu der modernen, elektrischen Atomistik. Methodisch interessant ist hier die entschiedene Ablehnung einer Experimentalmethode, die auf blosses Sammeln von Tatsachen ohne leitenden theoretischen Gesichtspunkt hinauskommt; aus diesem Grunde, meint er, seien anfänglich die später so bedeutungsvoll gewordenen Beobachtungen dieser Art anfechtbar geblieben. Wie frei der Verf. dogmatischen wissenschaftlichen Lehrmeinungen gegenübersteht, zeigt die hübsche Bemerkung, dass die Korpuskulartheorie der Kathodenstrahlen anfänglich so grosse Schwierigkeiten gefunden habe, weil die strengen Wellentheoretiker in Korpuskularstrahlen ein „mittelalterliches“ Requisit erblickten. Weiter geht es über die Röntgenstrahlen zur Radioaktivität und ihren atomtheoretischen Folgerungen. Endlich werden die brennenden Tagesfragen der Relativität und der Quantentheorie erörtert. Der Abschnitt über Erdphysik wird mit der Bemerkung eingeleitet, dass wir den alltäglichen, wenn auch noch so wichtigen erdphysikalischen Erscheinungen nicht das gleiche Interesse zuwenden wie merkwürdigen Entdeckungen des Laboratoriums. Derartige hübsche psychologische Betrachtungen bilden den Hauptreiz dieser Auseinandersetzungen, bei denen ja im übrigen, so bezüglich der Frage nach dem Ursprung des Erdmagnetismus, mehr Fragezeichen bestehen bleiben, als wir dies glücklicherweise bei der Laboratoriumsphysik gewöhnt sind. Eine Betrachtung dieser Art ist die über den Einfluss des Verhältnisses unserer Lebensdauer zur Dauer der beobachteten Erscheinungen. Niemand, meint er, würde eine Kausalbeziehung suchen, wenn die Sonne drei Freitage hintereinander bei sonst bewölktem Wetter klar bleiben würde. Aber wenn man dreimal nach einer Periode von elf Jahren beobachtet, dass bei starken Sonnenflecken die Monsune besonders stark sind, so ist man geneigt, einen derartigen Zusammenhang anzunehmen.

von Weimarn, P. P. — „*Zur Lehre von den Zuständen der Materie.*“ Bd. I: Text, 190 S. und Bd. II: Atlas, 52 Tafeln. 1914, Dresden u. Leipzig, Verlag von Ph. Steinkopf. 7 M.

Die vorliegende Preisschrift der Kaiserlichen Akademie der Wissenschaften von St. Petersburg und der Universität Moskau erschien zum ersten Male in der „Kolloid-Zeitschrift“ in den Jahren 1908—1909, sie unterscheidet sich aber in mancher Hinsicht von der damaligen Veröffentlichung, insbesondere durch einige ergänzende Zusätze und Erweiterungen der ausserordentlich klar wiedergegebenen photographischen Aufnahmen der Niederschläge, deren äussere Erscheinung in ihrer Abhängigkeit von der Zusammensetzung der Reaktionsflüssigkeiten an den Tafeln des Atlas deutlicherkennbar ist. von Weimarn beabsichtigte in seinen nicht immer leicht lesbaren Studien hauptsächlich zu zeigen, „dass bei allen Körpern die sogenannten ‚kolloiden Eigenschaften‘ ganz allmählich auftreten und nur in der Masse wie die feste kristallinische Substanz kleiner wird“. Durch progressive Zerkleinerung treten in der Tat die kolloid-amorphen Eigenschaften immer deutlicher zum Ausdruck und der Verf. kann auch mit Recht darauf hinweisen, dass seine theoretischen Ausführungen die experimentelle Forschung kräftig angeregt haben. Insbesondere durch die 1912 erschienenen Arbeiten von Nils. Pihlblad und A. L. Stein ist nachgewiesen worden, dass die Methode der mechanischen Zerkleinerung des Stoffes gestattet, sehr hohe Dispersitätsgrade zu erreichen. An Stelle des Namens Kolloidchemie schlägt von Weimarn den Begriff Dispersoidologie, d. h. die Lehre von den Eigenschaften der Oberfläche und von den sich auf ihr abspielenden Vorgängen, vor. H. Grossmann.

Bucherer, H. — „*Lehrbuch der Farbenchemie einschliesslich der Gewinnung und Verarbeitung des Teers sowie der Methoden zur Darstellung der Vor- und Zwischenprodukte.*“ 557 S. 1914, Leipzig, O. Spamer.

Das höchst anregende und mit vollem Verständnis der Theorie und der Praxis geschriebene Werk von H. Bucherer, der als früherer Dozent für Farbenchemie an der Dresdener Technischen Hochschule und jetziger Direktor der Chemischen Fabrik auf Aktien vorm. E. Schering in Berlin einen tiefen Einblick in die Entwicklung der deutschen Farbenindustrie hat erwerben können, empfiehlt sich für das Studium der Industrie der Farbstoffe aus zahlreichen Gründen ganz besonders. Einmal enthält es eine treffliche Schilderung der Industrie des Teers und der wichtigen Zwischenprodukte, die eine viel eingehendere Darstellung als sie sonst in den Lehrbüchern der Farbenindustrie üblich ist, gefunden haben (226 Seiten). Das Hauptkapitel der Farbstoffe wird durch zwei Einleitungskapitel über theoretische Betrachtungen über den Zusammenhang zwischen Farbe und Konstitution und über das Verhalten der Farbstoffe beim Färben eingeleitet, die mit Recht kritisch gehalten sind und besonderes Interesse verdienen. Es folgen die Darstellungen der Synthesen der Farbstoffe, die auch den neuesten Farbschichten Rechnung tragen und das Schlusskapitel über die natürlichen Farbstoffe. Die übersichtliche Darstellung und der klare Formeldruck sowie ein ausführliches Register lassen das Bucherersche Lehrbuch als besonders geeignet für den Studierenden dieses wichtigen Spezialgebietes erscheinen. H. Grossmann.

Christiansen, C. — „*Chemische und Farbenindustrie.*“ Heft II der Studien über den Standort der Industrie von Alfred Weber, 99 Seiten, 1914, Tübingen, J. C. B. Ascher. 3 M.

Das Standortproblem und seine volkswirtschaftliche Bedeutung beschäftigt neuerdings die Nationalökonomien lebhaft. Unter ihnen ragt durch eine systematische Behandlung desselben unbedingt Alfred Weber in Heidelberg besonders hervor. Er hat nun mit der Schilderung der einzelnen Industrien seine Schüler betraut und den Verf. des vorliegenden Buches veranlasst, das Standortproblem in der chemischen und Farbenindustrie zu studieren. Leider kann man diese Studie nicht als eine sehr gelungene bezeichnen. Ganz abgesehen von einigen chemischen Irrtümern, die man in der Nationalökonomie nicht so schwer nehmen wird, scheint eine völlige Durchdringung des allerdings recht schwierigen und gerade in der so vielseitigen chemischen Industrie sehr komplizierten Problems nicht erfolgt zu sein, weil der Verf. wohl nicht die vollständige Übersicht gehabt hat. Was er über die Teerfarbenindustrie und auch über die Nebenprodukte der Steinkohlendestillation sowie die Schwefelsäureindustrie sagt, ist wohl meistens richtig, enthält aber kaum für den Chemiker etwas Neues.

Unbestreitbar haben die Wasserstrassen für die chemische Industrie die grösste Anziehungskraft, aber es kann nimmermehr zugegeben werden, dass die Häfen keine besondere Stellung einnehmen (p. 76). Nicht nur die Düngemittelindustrie, sondern zahlreiche andere Zweige der chemischen Industrie sind besonders an den deutschen Hafenplätzen im Osten und Westen errichtet worden und gerade die Nähe des Meeres, welches den Bezug billiger Rohstoffe doch so sehr erleichtert, wie auch die Möglichkeit des billigen Transportes der Fabrikate nach dem In- und Auslande hat diese Entwicklung besonders begünstigt. Noch deutlicher erscheint die Bedeutung der Hafenplätze an den grössten ausserdeutschen Häfen Rotterdam und Antwerpen, wo sich besonders die chemische Industrie angesiedelt hat. Wenn chemische Industriellen behaupten, dass die chemische Industrie historisch orientiert sei, so ist das für die Zeit bis etwa 1870 auch völlig richtig. Dass mit dem allgemeinen Sinken der Preise für Chemikalien die Frage des zweckmässigen Standorts aber immer grössere Bedeutung gewonnen hat, wird auch kein einsichtiger Industrieller je bestreiten. Die theoretische Bedeutung der ganzen allerdings nicht vollständigen Arbeit soll nicht geleugnet werden, aber es muss anderseits auch davor gewarnt werden, das Standortproblem allzu einseitig ohne Beachtung der anderen in Betracht kommenden Faktoren zu beurteilen.

H. Grossmann.

„*Grundzüge der Differential- und Integralrechnung*“ von F. Bendt.
5. Auflage, durchgesehen und verbessert von G. Ehrig. 268 Seiten,
1913, mit 39 Abbildungen im Text. Leipzig, J. J. Weber. 3 M.

Die Bendtsche Einführung in die Differential- und Integralrechnung erfreut sich bereits seit ihrem ersten Erscheinen allgemeiner Wertschätzung in den Kreisen derjenigen, welche die Mathematik zwar als Nebenfach betreiben, dabei jedoch auf ihre Verwendung in den einzelnen Naturwissenschaften nicht verzichten wollen. Als Vorstudien zu den grösseren Werken der höheren Mathematik, die in einem Anhang zusammengestellt sind, sei auch die neue Auflage durchaus empfohlen. Vielleicht würde es sich bei späteren Auflagen empfehlen, einige praktische Beispiele aus der Physik und Chemie, wodurch das Interesse des Nichtmathematikers sicherlich besonders belebt würde, mit aufzunehmen.

H. Grossmann.

Bericht über die Atomgewichtsforschung.

(Veröffentlichungen vom 10. November 1913 bis zum 10. November 1914.)

Von

E. Kindscher.

Wie der gewaltige Krieg auf allen Gebieten der Wissenschaft grosse Lücken in die Reihen der Forscher gerissen hat, so betrauert auch die Atomgewichtsforschung einen Mann, dessen Namen durch die Bestimmungen des Atomgewichts des Calciums (ZS. f. phys. Ch., Bd. 39, p. 311–322, 1901; Bd. 40, p. 746–749, 1902) sowie desjenigen des Tantals (Ber., Bd. 39, p. 2600, 1906) unvergesslich bleiben wird.

Als Landwehroffizier fiel in den noch nicht beendeten Kämpfen gegen die russischen Heeresmassen am 2. Dezember bei Lodz Prof. Dr. F. Willy Hinrichsen im Alter von erst 37 Jahren an der Spitze seiner Kompanie ehrenvoll fürs deutsche Vaterland.

Einen weiteren schweren Verlust erlitt die Atomgewichtsforschung durch den Tod des Genfer Privatdozenten O. Scheuer, der als österreichischer Reserveoffizier den Feldzug gegen Russland mitmachte.

Ein Bericht über die Arbeiten auf dem Gebiete der Atomgewichtsforschung des verflossenen Jahres kann aus leicht erklärlichen Gründen auf Vollständigkeit keinen Anspruch haben und stellt die folgende Zusammenfassung auch nur einen Auszug aus der erreichbaren Fachliteratur dar.

Arbeiten allgemeinen Inhalts.

H. Collins setzte seine Studien über Konstitution und Struktur der chemischen Elemente fort (Chem. News, Bd. 108, p. 235–236, 1913; Bd. 109, p. 26–28, 1914). Spekulative Betrachtungen über die zahlenmässigen Beziehungen der Elemente zueinander führen den Verf. zu dem Schlusse, dass bei Annahme ganzzahliger Atomgewichte die Maximalvalenzen der Elemente gerade sind, wenn ihre Atomgewichtswerte gerade ganze Zahlen, dass sie aber ungerade sind, wenn ihre Atomgewichtszahlen ungerade ganze Zahlen darstellen. In einer früheren Abhandlung hatte nun Collins darauf aufmerksam gemacht (Chem. News, Bd. 107, p. 99, 1913), dass die mittlere Differenz der Atomgewichte gewisser Elementenpaare sich zu 4,00 berechnet und somit dem Atomgewicht des zweiwertigen α -Partikelchens gleich und sehr nahe dem Atomgewicht des Heliums ist. Unter der Annahme, dass das α -Teilchen auch einen Bestandteil der gewöhnlichen Elemente ausmacht, leitete der Verf. z. B. vom fünfwertigen Phosphor mit dem Atomgewicht 31,04 ein dreiwertiges Element vom Atomgewicht 27,04 ($Al = 27,1$) und aus diesem ein einwertiges Element vom Atomgewicht 23,1 ($Na = 23,0$) ab. Bei Betrachtung der zweiten Reihe des periodischen Systems unter ähnlichen Gesichtspunkten gelangte er zu Ergebnissen, die in der folgenden Tabelle zum Ausdruck kommen.

Element	Atom-Gew.	Nächste ganze Zahl		Zahl der Teile, in die das Atom-Gew. zerfällt	Maximal-Valenz
Na	23,00	23	23	1	1
Mg	24,32	24	23 + 1	2	2
Al	27,1	27	23 + 1 + 3	3	3
Si	28,3	28	23 + 1 + 3 + 1	4	4
P	31,04	31	23 + 1 + 3 + 1 + 3	5	5
S	32,07	32	23 + 1 + 3 + 1 + 3 + 1	6	6
Cl	35,46	35	23 + 1 + 3 + 1 + 3 + 1 + 3	7	7

Demnach scheint also die Zahl 23, die dem Atomgewicht des Natriums entspricht, als Teil der Atomgewichte der Elemente eine grosse Rolle zu spielen. Fernerhin konnte festgestellt werden, dass die Differenz der Atomgewichte zweier chemisch verwandter oder mineralogisch zusammengehöriger Elemente, wie Cd-Zn, Cs-K, Rb-K, Se-S usw. häufig ein Multiplum der Zahl 23 darstellt. Unter Verwendung dieser Beobachtungen leitet Collins „Formeln“ bezüglich der Konstitution der Elemente ab, wie z. B. $\text{Cd} = \text{Na}_2\text{Zn}$, $\text{Cs} = \text{Na}_4\text{K}$, $\text{Rb} = \text{Na}_2\text{K}$, $\text{In} = \text{Na}_2\text{Ga}$, $\text{Se} = \text{Na}_2\text{S}$. Neben dem Atomgewicht des Natriums scheint auch dasjenige des Zirkons (90), das als aus 3 Natriumatomen bestehend aufgefasst werden kann, in vielen Fällen ein konstituierender Bestandteil der Atomgewichte der Elemente zu sein, wie an folgenden Fällen zu ersehen ist: $\text{Sn} = \text{ZrSi}$, $\text{Au} = \text{ZrAg}$, $\text{Pt} = \text{ZrPd}$, $\text{Ra} = \text{ZrBa}$, $\text{Xe} = \text{ZrAr}$.

Ähnliche Feststellungen wurden von G. Oddo (Gazz. chim. ital., Bd. 44, I, p. 219–235, 1914) gemacht. Im Anhang zu seiner Arbeit über die „Molekularstruktur der radioaktiven Atome“ macht er darauf aufmerksam, dass das Atomgewicht sehr vieler Elemente mehr oder weniger genau ein Multiplum des Atomgewichts des Heliums ist.

F. H. Loring (Chem. News, Bd. 108, p. 188–189, 247, 305, 1913; Bd. 109, p. 143, 169–170, 241–242, 1914) erweiterte seine Betrachtungen über mathematische Beziehungen der Atomgewichte der Elemente. Auf Grund seiner Theorie der quaternären Reihen berechnet er die Atomgewichte im periodischen System fehlender Elemente usw. Bei Besprechung der Radioatome und deren Zerfallsprodukte wird die Frage nach der Verschiedenheit der als Endprodukte radioaktiver Umwandlungen resultierenden Bleie und der Zusammensetzung des gewöhnlichen Bleis erörtert.

Nach N. Dhar (ZS. f. Elekt., Bd. 19, p. 911–913, 1913) gehören zu den vielen bekannten Eigenschaften der Elemente die periodische Funktionen der Atomgewichte sind die Ionisationswärme und der Temperaturkoeffizient der Ionenbeweglichkeit. Werden die in der Literatur enthaltenen Werte dieser Grössen als Funktionen der Atomgewichte graphisch aufgezeichnet, so gelangt man zu den bekannten Zickzacklinien, wobei die den Alkalimetallen entsprechenden Werte im einen wie im anderen Falle scharfe Maxima darstellen.

Zu interessanten Beziehungen zwischen den Atomgewichten der Elemente und ihren physikalischen Eigenschaften gelangte auch J. Moseley

(Phil. Mag. [6], Bd. 26, p. 1024—1034, 1913 u. Bd. 27, p. 703—713, 1914) bei seinen Arbeiten über Hochfrequenzspektren der Elemente. So lassen sich z. B. nach seinen Ausführungen Einzelheiten über das Spektrum eines Elementes aus den Spektren der Nachbarelemente voraussagen. Über den gleichen Gegenstand verbreitet sich im Anschluss an diese Veröffentlichungen Moseleys auch W. Nicholson (Phil. Mag. [6], Bd. 27, p. 541—564, 1914).

Bei seinen Arbeiten „über den Einfluss der Bestandteile des Krystalles auf die Form des Spektrums im X-Strahlenspektrometer“ gelangte W. H. Bragg (Proc. Roy. Soc. Lond., Serie A. Bd. 89, p. 430—438 u. 468—469, 1913) zu folgenden Schlüssen: Je nach dem Krystall, der im Spektrometer vorhanden ist, können sich die relativen Intensitäten der verschiedenen Teile eines Spektrums stark ändern. Nach seinen Versuchen spielt bezüglich der Form des resultierenden Spektrums das Gewicht der Atome, aus denen sich der Krystall zusammensetzt, eine wesentliche Rolle. Für den Zusammenhang zwischen dem Atomgewicht und dem Betrag der Streuung, liess sich ein Gesetz einfacher Proportionalität ableiten, nach dem die Amplitude der gestreuten Welle proportional dem Gewicht des streuenden Atoms ist. Das Studium der Reflexion der X-Strahlen durch Krystalle gestattet Einblicke in die Struktur der Krystalle zu gewinnen. Bei der Untersuchung der Krystalle von Natriumchlorid, Fluorit, Zinkblende, Pyrit und Calcit liess ein quantitativer Vergleich der erhaltenen Spektren den Schluss zu, dass das Zerstreuungsvermögen eines Atoms sich mit seinem Atomgewicht ändert.

L. Benoist und H. Copaux setzten ihre Studien über die Durchlässigkeit von Materie gegenüber X-Strahlen fort. In früherer Zeit hatte Benoist (C. r., Bd. 134, p. 225) festgestellt, dass die Elemente bei gleicher Masse pro Flächeneinheit und für X-Strahlen von gleicher Qualität um so durchlässiger sind, je höher ihr Atomgewicht ist. Die Massen gleicher Durchlässigkeit, die als „Äquivalente gleicher Durchlässigkeit“ bezeichnet werden, deren reziproke Werte mit einem konstanten Faktor die entsprechenden Massenabsorptionskoeffizienten darstellen, nehmen im allgemeinen ab, wenn das Atomgewicht zunimmt, und lassen sich durch eine für jede X-Strahlenqualität charakteristische Kurve darstellen. Die Adsorption der Elemente kommt in Verbindungen in additiver Weise zum Ausdruck. In der vorliegenden Veröffentlichung (C. r., Bd. 158, p. 559—561, 1914) zeigten nun zunächst die Verff., dass dieses Gesetz auch für anorganische Komplexverbindungen Gültigkeit hat. Fernerhin lässt sich aber dieses Gesetz auch für die Festlegung unsicherer Atomgewichte verwenden (C. r., Bd. 158, p. 689—692, 859—860, 1914). Durch die Bestimmung des Äquivalents der Durchlässigkeit wird einem Element eine bestimmte Stellung auf der Iso-transparentkurve der Elemente zugewiesen. Treten zweifelhafte Fälle auf, so ergibt sich aus der in dieser Weise erfolgten Einordnung des Elements zwischen Elemente von bekanntem Atomgewicht eine Entscheidung zwischen den für das betreffende Element in Betracht kommenden Atomgewichtswerten. So könnte für das Atomgewicht des Thoriums z. B. je nachdem die Zwei- oder Vierwertigkeit als Normalvalenz in Betracht gezogen wird, 116 oder 232 angenommen werden. Die Durchlässigkeit des Thoriums ist aber nur mit dem Atomgewicht 232 vereinbar. Bei Cer entscheidet das Gesetz zugunsten des Wertes 140.25. Versuche mit reiner Beryllerde ergaben die Richtigkeit des Atomgewichtswertes 9,1 für Beryllium. Aus den bisherigen Prüfungsergebnissen geht hervor, dass diese Methode bei neuen Elementen

mit unsicheren Atomgewichten eine einwandfreie Entscheidung zwischen den in Betracht kommenden Werten zu gestatten verspricht.

In einer Veröffentlichung über „Thermochemie und periodisches System“ gelang es W. G. Mixter (Amer. Journ. Science, Silliman [4], Bd. 37, p. 519—534, 1914), die Verbindungswärmen als lineare Funktionen der Atomgewichte der betrachteten Elemente darzustellen.

E. Marsden und A. B. Wood (Phil. Mag. [6], Bd. 26, p. 948—952, 1913) berechnen auf Grund theoretischer Betrachtungen, die im Auszug nicht wiedergegeben werden können, das Atomgewicht der Aktiniumemanation zu 232 und dasjenige des Aktiniums zu 240.

Endlich seien noch einige Arbeiten dem Titel nach angeführt:

H. Wilde (Phil. Mag. [6], Bd. 26, p. 732—740, 1913). Über einige neue multiple Beziehungen der Atomgewichte elementarer Substanzen und über die Klassifizierung und die Transformationen von Neon und Helium.

K. Fajans (Phys. ZS., Bd. 14, p. 951, 1913). Atomgewichte der C_1 -Glieder.

L. Kolowrat (Le Radium, Bd. 11, p. 1—6, 1914). Tabellen radioaktiver Konstanten.

A. van den Broek (Phil. Mag. [6], Bd. 27, p. 455—457, 1914). Über Kernelektronen.

E. Rutherford (Phil. Mag. [6], Bd. 27, p. 488—498, 1914). Die Struktur des Atoms.

C. G. Darwin (Phil. Mag. [6], Bd. 27, p. 499—506, 1914). Zusammenstoß von α -Teilchen mit leichten Atomen.

O. Hönigschmidt (Österr. Chem. Zeitg. [2], Bd. 17, p. 17—18, 1914). Über Atomgewichte der Radioelemente und die Einordnung derselben ins periodische System. Vortrag vor der ausserordentlichen Generalversammlung des Vereins österreichischer Chemiker am 6. Dezember 1913.

Atomgewichtsbestimmungen.

Im folgenden seien die im vergangenen Jahre vorgenommenen Atomgewichtsbestimmungen kurz besprochen.

Jod.

Ein neuer Weg zur Bestimmung des Atomgewichts des Jods wurde von M. Guichard (C. r., Bd. 159, p. 185—188, 1914) eingeschlagen. Auf sorgfältigste gereinigtes und getrocknetes Jodsäureanhydrid J_2O_5 wurde in einem geeigneten Apparat in der Hitze zersetzt. Das auftretende Jod wurde kondensiert und der entweichende Sauerstoff durch Überleiten über Kupfer gebunden. Es wurden somit beide Bestandteile zur Wägung gebracht. In dieser Weise wurden 5 Bestimmungen vorgenommen und diese ergaben durch Berechnung der Verhältnisse $J_2 : O$, $J_2 : (J_2O_5 - J_2)$ und $(J_2O_5 - O) : O$ 15 Atomgewichtswerte, die im Mittel zu einem Atomgewicht für Jod von 126,915 führten, das nur um wenig von dem allgemein angenommenen Wert 126,92 abweicht.

Tellur.

Eine Bestimmung des Atomgewichts des Tellur wurde von M. Dennis und P. Anderson (Journ. Am. Chem. Soc., Bd. 36, p. 882—909, 1914) vorgenommen. Beim Erhitzen von Aluminium und Tellur tritt bei Rotglut

heftige Reaktion unter Bildung von Aluminiumtellurid ein. Wird diese braungefärbte Verbindung mit Wasser oder verdünnter Salzsäure in Berührung gebracht, so entwickelt sie Wasserstoff und Tellurwasserstoff. Der in dieser Weise erhaltene Tellurwasserstoff wurde von den Beimengungen sorgfältig befreit und durch fraktionierte Destillation gereinigt. Aus dem Hydrid wurde das metallische Tellur durch Erhitzen auf 500°C . gewonnen. Das Atomgewicht des Tellurs wurde bestimmt, indem das aus den verschiedenen Tellurwasserstofffraktionen gewonnene Tellur in reiner Salpetersäure gelöst wurde, die Lösung zur Trockne verdampft wurde und der Rückstand durch Glühen in Tellurdioxyd übergeführt wurde. So wurden bei 31 vorgenommenen Bestimmungen aus dem Verhältnisse Tellur zu Tellurdioxyd für das Atomgewicht des Tellurs Werte erhalten, die zwischen 127,3 und 127,8 lagen und ein Gesamtmittel von 127,6 lieferten. Sodann bauten die Verff. einen Apparat zur elektrolytischen Herstellung von Tellurwasserstoff. führten diesen in der bereits angegebenen Weise in Tellurdioxyd über und bestimmten sodann das Atomgewicht der verschiedenen Tellurfraktionen durch Titration des gewonnenen Tellurdioxyds mittelst Kaliumpermanganatlösung. In dieser Weise wurden 17 Atomgewichtsbestimmungen vorgenommen, die zu dem etwas niedrigeren Werte von 127,5 für das Atomgewicht des Tellurs führten.

Aus ihren Untersuchungen schliessen sodann die Verff., dass das hypothetische „Dytellurium“ mit höherem Atomgewicht nicht existiert.

Selen.

Bauylants und Bytebier (Bull. Acad. Belg., p. 856, 1912) ermittelten das Atomgewicht des Selen aus der Dichte von Selenwasserstoff. Das Gewicht eines Liters dieses Gases wurde bei 0° und 760 mm in vier Versuchsreihen zu 3,6715 g gefunden. Unter gleichen Bedingungen ermittelten sie das Gewicht eines Liters Sauerstoff zu 1,4295 g. Unter Annahme des Wertes 1,008 für Wasserstoff gelangten sie nach der Methode der Grenzdichten zu einem Atomgewicht des Selen von 79,18, welches dem allgemein angenommenen von 79,2 sehr nahe kommt.

Blei.

F. Soddy und H. Hyman (Journ. Chem. Soc. Lond., Bd. 105, p. 1402 bis 1408, 1914) veröffentlichten eine Abhandlung über das Atomgewicht des Bleis aus Ceylonthorit. Die chemische Analyse dieses Minerals ergab: 61,95 % ThO_2 , 11,91 % SiO_2 , 5,18 % Fe_2O_3 , 4,99 % Ce_2O_3 , 3,92 % ZrO_2 , 0,66 % P_2O_5 , 0,80 % Al_2O_3 , 0,85 % U_3O_8 , 0,40 % CaO , 0,39 % PbO , 7,06 % H_2O und 1,80 % unlöslichen Rückstand.

Eine Radiumbestimmung im Mineral nach der Emanationsmethode zeigte aber an, dass ein höherer Betrag an Uran, nämlich 1,9 % U_3O_8 , anwesend sein musste, als die chemische Analyse ergab. Da nun das Verhältnis von Uran zu Thor sicherlich nicht grösser als 0,03 ist, so müsste das Blei, falls es vollständig radioaktiven Ursprungs wäre, ein Atomgewicht von ungefähr 208,2 haben. Aus dem Mineral wurde das Blei extrahiert und nach sorgfältiger Reinigung in Bleichlorid übergeführt. Vergleichende Titrations von gewöhnlichem Bleichlorid und aus Thorit gewonnenem nach dem Verfahren von Baxter und Wilson führten nun tatsächlich zu entsprechenden Grössenunterschieden, nämlich 207,1 : 208,4. Bei der spektrographischen

Untersuchung konnte ferner festgestellt werden, dass von den Bleiliniien die Linie 4760,1 beim Blei aus Thorit viel schwächer als bei gewöhnlichem Blei und oft sogar unsichtbar ist.

Auch K. Fajans (Sitzungsber. d. Heidelberger Akademie d. Wissensch., Mathem.-naturw. Kl., 1914, 11. Abhandl. 22 Seiten) unterzog die Frage einer Prüfung, ob experimentell nachgewiesen werden kann, dass das Blei aus thorfreen Uranmineralien ein anderes Atomgewicht zeigt als das gewöhnliche Blei. Er untersuchte zwei Uranbleie, die aus der praktisch thorfreen Joachimsthaler Pechblende und Carnotit erhalten waren. Während nun die Bestimmungen des Atomgewichts des gewöhnlichen Bleis in Übereinstimmung mit dem international angenommenen Wert von $207,15 \pm 0,01$ standen, zeigte das Blei aus Carnotit das Atomgewicht $206,60 \pm 0,01$ und dasjenige aus Pechblende den Wert $206,60 \pm 0,03$. Ein Bleipräparat aus Uranitit von North Carolina ergab ein Atomgewicht von $206,4 \pm 0,1$ und zwei solche aus Thorianit von Ceylon den Wert $206,83 \pm 0,02$. Die Resultate der Untersuchung ergaben also, dass das Blei je nach dem Ursprung ein verschiedenes Atomgewicht hat und das Atomgewicht nicht eindeutig die chemischen Eigenschaften der Elemente bestimmt.

Fernerhin bestimmte M. Curie (C. r., Bd. 158, p. 1676—1679, 1914) das Atomgewicht von Bleipräparaten verschiedenen Ursprungs nach der Nitratmethode von Stas. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen führten zu folgenden Mittelwerten:

Pechblende	Carnotit	Yttriotantalit	Monazit	Bleiglanz
206,64	206,36	206,54	207,08	207,01

Auch hier ergab sich also, dass die Atomgewichtswerte für Blei aus Uranmineralien kleiner sind, als die in der internationalen Tabelle für Blei angegebene Zahl.

Ebenso führten O. Hönigschmid und St. Horowitz (C. r., Bd. 158, p. 1796—1798, 1914) derartige Untersuchungen aus. Sie isolierten das Blei aus Pechblenderückständen und bestimmten das Atomgewicht durch die Analyse des Chlorides gravimetrisch und nephelometrisch nach Baxter. In einer Reihe von 6 Versuchen wurden Werte erhalten, die zwischen 206,719 und 206,749 lagen und zu einem Mittelwert von 206,732 führten. Bei 3 weiteren Versuchen ergaben sich Zahlen zwischen 206,730 und 206,748, aus denen ein Mittelwert von 206,741 erhalten wurde. Das Gesamtmittel ist 206,736 und liegt 0,4 Einheiten niedriger als das Atomgewicht des gewöhnlichen Bleis.

Endlich befassten sich W. Richards und E. Lemberg (Journ. Am. Chem. Soc., Bd. 36, p. 1329—1344; C. r., Bd. 159, p. 248—250, 1914) mit der gleichen Frage. Zur Atomgewichtsbestimmung wurden Bleipräparate aus insgesamt 14 Mineralproben herangezogen und ausserdem das Atomgewicht des Bleis aus käuflichem Bleiacetat und Bleinitrat bestimmt. Sorgfältig gereinigtes und getrocknetes Bleichlorid wurde in viel Wasser gelöst und das Chlor mit Silbernitrat gefällt. Die Ermittlung des Gewichts des erforderlichen Silbers und des Niederschlags erfolgte nach der Harvardmethode. Die Ergebnisse der Untersuchung sind in folgender Zusammenstellung enthalten:

Blei aus	Uraninit (Nordcarolina)	206,40
"	Pechblende (Joachimsthal)	206,57
"	Carnotit (Colorado)	206,59
"	Thorianit (Ceylon)	206,82

Blei aus Pechblende (England) 206,86

Gewöhnliches Blei 207,15

Es ergab sich im allgemeinen, dass die Bleisorten aus Mineralproben mit grösserer Radioaktivität kleinere Atomgewichte hatten. Die Abnahme des Atomgewichts war aber der Zunahme der Radioaktivität nicht genau proportional.

Cadmium.

Das Atomgewicht des Cadmiums wurde von E. Quinn und G. Hulett (Journ. of phys. Ch., Bd. 17, p. 780—798, 1913) neu bestimmt. Das verwendete Cadmium wurde als Sulfat mehrmals umkrystallisiert, dann elektrolytisch abgeschieden und endlich mehrere Male überdestilliert. In einem besonderen Apparate wurde es dann in Cadmiumchlorid übergeführt und dieses getrocknet und gewogen. Abgewogene Mengen dieses reinen Cadmiumchlorids wurden sodann in Sulfat verwandelt und der Cadmiumgehalt durch Elektrolyse ermittelt. Als Kathode fand eine amalgamierte Platinschale Verwendung, da Perdue und Hulett (Journ. of phys. Ch., Bd. 15, p. 147) festgestellt hatten, dass sich in dieser Weise Cadmium ohne Mutterlaugeneinschluss niederschlägt. Die Ergebnisse von 7 Versuchen führten (für $Cl = 35,458$) zu Zahlen, die zwischen 112,20 und 112,36 lagen und ein Mittel für das Atomgewicht des Cadmiums von $112,32 \pm 0,01$ ergaben.

In ganz ähnlicher Weise erfolgte dann die Überführung von reinstem Cadmium in Cadmiumbromid und Sulfat. Auch hier fand für die Cadmiumbestimmung die elektrolytische Abscheidung Verwendung. Acht mit Cadmiumbromid ausgeführte Versuche gaben Zahlen zwischen 112,23 und 112,29 für $Brom = 79,92$. Als Mittel berechnet sich $Cd = 112,26 \pm 0,005$. Als Mittel aus sämtlichen Versuchen ergab sich das Atomgewicht des Cadmiums zu 112,29. Die Werte stimmen mit den früher von Perdue und Hulett, sowie von Laird und Hulett gefundenen gut überein, sind aber viel niedriger, als der von G. Baxter ermittelte, der in der Tabelle Aufnahme gefunden hat. Die Ursache der Differenz muss noch aufgeklärt werden, sie liegt voraussichtlich in einem konstanten Fehler der einen oder anderen Methode. Eine Änderung in der internationalen Tabelle erscheint daher verfrüht.

Quecksilber.

G. Taylor und G. Hulett (Journ. of phys. Ch., Bd. 17, p. 755—761, 1913) bestimmten das Atomgewicht des Quecksilbers. Da sich Mercurioxyd nach den Untersuchungen von Hulett und Taylor (Journ. of phys. Ch., Bd. 17, p. 565, 1913) von hohem Reinheitsgrad leicht darstellen lässt, so wurde dieses zu einer Atomgewichtsbestimmung herangezogen. 4 mal destilliertes Quecksilber wurde unter 2—3 Atmosphären Druck bei $420 \pm 10^\circ C$. mit gereinigtem Elektrolytsauerstoff in Mercurioxyd übergeführt. Dieses wurde mit metallischem Eisen reduziert und das Quecksilber als Metall zur Wägung gebracht. Aus 9 Versuchen, bei denen der Quecksilbergehalt des Quecksilberoxyds zwischen 92,601 und 92,612 lag, ergab sich das Atomgewicht des Quecksilbers unter der Annahme von $O = 16$ im Mittel zu $200,37 \pm 0,025$. Dieser Wert ist merklich niedriger als die Zahlen von Easley sowie Easley und Braun (Journ. Am. Chem. Soc., Bd. 34, p. 137) mit 200,62 und der in der internationalen Tabelle enthaltene Wert. Es müssen aber erst weitere Nachweise abgewartet werden, bevor über seine Annahme oder Verwerfung entschieden werden kann.

Silber.

Scheuer (Arch. Sci. Phys. Nat. [IV], Bd. 36, p. 381, 1913) löste reines Silber in Schwefelsäure und sammelte und wog das entwickelte Schwefeldioxyd. Das erhaltene und gewogene Silbersulfat wurde sodann durch Erhitzen in einem Strome von Chlorwasserstoff in Silberchlorid verwandelt. In dieser Weise wurden drei Verhältnisse festgestellt, die unabhängig von sämtlichen früheren Bestimmungen für das Atomgewicht des Silbers den Wert 107,884, für Schwefel den Wert 32,067 und für Chlor 35,460 ergaben.

In einer Abhandlung „Über die Gasreste, die von Jod und Silber festgehalten werden“, kamen Ph. A. Guye und F. E. E. Germann (C. r., Bd. 159, p. 225–227, 1914) zu folgenden Resultaten. Geschmolzenes und erstarrtes Silber enthält bekanntlich Sauerstoff. Man hat diesen bei Atomgewichtsbestimmungen durch Einleiten von Wasserstoff in das geschmolzene Silber zu entfernen gesucht. Es wurde nun untersucht, ob das so gereinigte Silber noch andere Gasreste enthält. Zu diesem Zwecke wurde Silber mit reinstem Jod behandelt und das bei der Jodierung im Vakuum abgegebene Gas gesammelt und analysiert. Zur Untersuchung kamen zwei Proben Silber, von denen nur die zweite in geschmolzenem Zustande mit Wasserstoff vorbehandelt worden war. Aus der Probe I wurden für jedes Gramm 0,17 cm³ Gas erhalten, die zu ca. 80 % aus Sauerstoff bestanden; der Rest war im wesentlichen Kohlenoxyd. Probe II ergab 0,027 cm³ Kohlenoxyd und 0,010 cm³ Wasserdampf, die zusammen ein Gewicht von 0,000042 g für 1 g Silber ausmachen. Demnach ist die Behandlung von flüssigem Silber mit Wasserstoff nicht ohne weiteres geeignet, die letzten Spuren von Gasen aus Silber zu entfernen.

Nickel.

Oechsner de Coninck und Gerard (C. r., Bd. 158, p. 1345–1346, 1914) bestimmten das Atomgewicht des Nickels, indem sie Nickeloxalat $\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ im Wasserstoffstrome bei 270–275° zersetzten. Sie fanden so als Mittel von fünf Bestimmungen für das Atomgewicht des Nickels den Wert 58,57.

Iridium.

Holzmann (Sitzungsber. d. phys.-med. Soc., Erlangen, Bd. 44, p. 84) ermittelte das Atomgewicht des Iridiums, indem er das Salz $(\text{NH}_4)_2 \text{IrCl}_2$ durch Wasserstoff reduzierte und fand bei 4 vorgenommenen Bestimmungen im Mittel $\text{Ir} = 193,42$. Dieser Wert liegt beträchtlich höher als der bisher angenommene, jedoch erscheint die Untersuchung der internationalen Kommission nicht entscheidend genug, um eine Änderung in der Atomgewichtstabelle zu rechtfertigen.

Vanadin.

Eine Neubestimmung des Atomgewichts des Vanadiums wurde von H. Briscoe und H. Little (Journ. Chem. Soc. Lond., Bd. 105, p. 1310 bis 1334, 1914) unternommen. Als Ausgangsmaterial diente Vanadyltrichlorid, das nach Berzelius aus Vanadinsäure gewonnen wurde und in einem neu-konstruierten Apparate unter Ausschluss von Feuchtigkeit der Destillation unterworfen wurde. Durch Zersetzung des Vanadyltrichlorids mit Ammoniak, Ansäuern mit Salpetersäure und volumetrische Bestimmung mittelst Silberlösung nach Richards und Wells unter Zuhilfenahme eines modifizierten Nephelometers wurde in 9 Bestimmungen das Verhältnis Vanadyltrichlorid

zu 3 Silber festgestellt. Sieben anzuerkennende Versuche führten für dieses Verhältnis zum Werte 0,53555 mit einem wahrscheinlichen Fehler von $3,3 \times 10^{-6}$, woraus sich das Atomgewicht des Vanadiums zu 50,946 ($Cl = 35,460$) oder 50,955 ($Cl = 35,457$) berechnet. Bei 2 weiteren Bestimmungen wurde durch Wägen des gefällten Silberchlorids das Verhältnis Vanadyltrichlorid zu 3 Silberchlorid ermittelt. Hier wurde für dieses Verhältnis der Wert 0,40307 gefunden, der zu $V = 50,952$ ($Cl = 35,457$) führt. Obgleich das Gesamtmittel der Zahlen das Atomgewicht 50,95 ergibt, ziehen die Verff. auf Grund kritischer Betrachtungen der Resultate die Zahl 50,96 als wahrscheinlichsten Wert vor.

Scandium.

H. S. Lukens (Journ. Am. Chem. Soc., Bd. 35, p. 1470—1472, 1913) bestimmte das Atomgewicht des Scandiums. Aus Wolframerz von Colorado wurde Scandiumoxyd in möglichster Reinheit hergestellt. Das erhaltene Oxyd wurde sodann in wasserfreies Scandiumsulfat übergeführt und durch Erhitzen bis zum konstanten Gewicht wurde darauf das Verhältnis $Sc_2O_3 : (SO_3)_3$ ermittelt. Zwei Bestimmungen ergaben die Werte 44,59 und 44,77 als Atomgewicht des Scandiums. Eine Reinheitsprüfung liess es aber als wahrscheinlich erscheinen, dass das Material noch nicht ganz rein war.

Ytterbium und Lutetium.

C. Auer von Welsbach (ZS. f. anorg. Ch., Bd. 86, p. 58—70) unterzog das Atomgewicht des Ytterbiums (Aldebaranium) und des Lutetiums (Cassiopeium) einer Neubestimmung. Die mit $8 H_2O$ gut krystallisierenden, in trockener Luft völlig beständigen Sulfate wurden nach gutem Zerkleinern durch vorsichtiges Erhitzen entwässert. Dann erfolgte Mischen derselben mit überschüssiger Oxalsäure und hierauf unter Erwärmen Umsetzung mit wenig Wasser. Die Niederschläge wurden ausgewaschen, getrocknet und bis zum konstanten Gewicht geglüht. Bei je 3 Überführungen der Sulfate in die Oxyde wurden auf diese Weise als Mittel folgende Atomgewichtswerte erhalten:

Ytterbium (Aldebaranium) = 173,00; Lutetium (Cassiopeium) = 175,00.
Diese Werte sind für die in der internationalen Tabelle enthaltenen einzusetzen.

Uran.

O. Hönigschmid (C.r., Bd. 158, p. 2004—2005, 1914) revidierte das Atomgewicht des Urans. Die den heutigen Atomgewichtsbestimmungen des Urans zugrunde liegenden, von Richards und Mériçold ausgeführten Bestimmungen wurden in Apparaten aus Glas und Porzellan vorgenommen, die sowohl von Brom als auch vom analysierten Uranbromid angegriffen werden. Letzteres enthielt also wahrscheinlich eine geringe Menge Alkalibromid und Oxybromid. Bei der Neubestimmung des Verf. wurden alle Versuche in Quarzgefäßen ausgeführt. UBr_4 wurde durch Erhitzen eines Gemisches von UO_2 und Zuckerkohle in Bromdampf dargestellt, durch Sublimation entweder im Bromdampf oder in Stickstoff gereinigt und in Quarzröhrchen geschmolzen, wobei alle Reaktionen unter Luftausschluss vorgenommen wurden. Die Analyse erfolgte nach der Methode von Richards. 8 Analysen eines Bromids ergaben durch Ermittlung des Verhältnisses $UBr_4 : AgBr$ für das Atomgewicht Zahlen, die zwischen 238,06 und 238,10 lagen, und die zu dem Mittelwert 238,08 für das Atomgewicht des Urans führten. Das Verhältnis von $UBr_4 : Ag$

lieferte Werte von 238,07 bis 238,12; Mittel 238,09. Ein weiteres Bromid ergab in 14 Analysen durch Ermittlung des Verhältnisses $\text{UBr}_4 : \text{AgBr}$ Werte zwischen 238,15 und 238,21 und somit im Mittel 238,18. Das Verhältnis $\text{UBr}_4 : \text{Ag}$ führte zu den Werten 238,15 bis 238,18, also dem Mittelwert 238,17. Als sicherster Wert für das Atomgewicht des Urans darf nach den Versuchen die Zahl 238,175 angesehen werden.

Barium.

Oechsner de Coninck (*Revue generale de Chim. pure et appl.*, Bd. 16, p. 405, 1913) bestimmte das Atomgewicht des Bariums, indem er reines Bariumcarbonat mit Schwefelsäure umsetzte. Im Mittel erhielt er den Wert 137,38.

Helium.

Heuse (*Verh. d. phys. Ges.*, Bd. 15, p. 518) ermittelte die Dichte des Heliums. Bei sieben Bestimmungen des Gewichts eines Normalliters Helium fand er den Wert 0,17856 g, woraus das Atomgewicht des Heliums nach der Methode der Grenzdichten zu 4,002 berechnet wurde.

Neon.

A. Leduc (*C. r.*, Bd. 158, p. 864–866, 1914) bestimmte unter Zuhilfenahme des bereits früher beschriebenen, jetzt noch verbesserten Apparates nach der Methode von Regnault die Dichte des Neons bei 0° im Mittel zu 0,696. Von Bouty ausgeführte Untersuchungen der dielektrischen Kohäsion liessen erkennen, dass das Neon von der Dichte 0,6958 weniger als 2‰ Verunreinigungen enthielt, die der Hauptsache nach aus Stickstoff bestanden. Man muss demnach die Dichte des reinen Neons zu 0,695 annehmen und nicht zu 0,674 wie Ramsay und Travens angeben. Der Koeffizient des Abstandes vom Mariotteschen Gesetz für dieses Neon betrug pro cm Quecksilber — $6,10 \cdot 10^{-6}$ bei 17° zwischen 1–5 Atmosphären, woraus als Koeffizient des Gesetzes des Verf. $\text{Mpv} = \text{RT}\varphi$ (*Ann. Chim. et Phys.* [8], Bd. 19, p. 441) bei 0° und 760 mm der Wert 1,0004 folgt, während für Wasserstoff 1,0006 gefunden wurde. Das Verhältnis der Molekularmassen der beiden Gase beträgt also 10,00. Die Atommasse des Neons ist also genau 20 mal grösser als diejenige des Wasserstoffs, also 20,15 für $O = 16$ und nicht 20,2, wie die internationale Kommission angenommen hat.

In der Atomgewichtstabelle erscheinen nach den angeführten Arbeiten Änderungen von erheblicher Bedeutung nicht notwendig. Allenfalls möchten nach Ansicht der internationalen Kommission die Werte für Yttrium (Meyer und Weinheber, *Ber.*, Bd. 46, p. 2672, 1913, bereits im Bericht des vorigen Jahres dieser ZS. besprochen), Ytterbium, Helium und Neon geändert werden, aber dies kann ebensogut bis auf das nächste Jahr verschoben werden. Einige Versuche von Richards und Cox (*Journ. Am. Chem. Soc.*, Bd. 36, p. 819, 1914, bereits im Bericht des vorigen Jahres dieser ZS. besprochen) über die Reinheit ihres Lithiumperchlorats deuten auf eine mögliche Verminderung im Atomgewichte des Silbers hin, nämlich 107,88 auf 107,871. Aus diesen Gründen ist von einer Änderung der Atomgewichtstabelle für 1915 Abstand genommen worden. Es sei deshalb an dieser Stelle nur auf den Bericht des vergangenen Jahres, der die auch für 1915 geltende Atomgewichtstabelle enthält, hingewiesen (cf. diese Fortschr., Bd. IX, p. 14, 1914).

Fortschritte der Optik des gesamten Spektrums.

(Vom 1. Januar 1914 bis 30. Juni 1914.)

Von

Dr. E. Oettinger.

1. Allgemeine Grundlagen.

Vom Standpunkte der elektromagnetischen Lichttheorie haben die Erscheinungen des Lichtdruckes eine besondere Wichtigkeit. Der quantitative Nachweis der ponderomotorischen Wirkungen einer Lichtwelle, den Lebedeff und Hull geführt haben, ist einer der entscheidenden Beweise zugunsten einer elektromagnetischen Theorie des Lichtes, da die mechanischen Lichttheorien die Gesetze dieser Erscheinung nicht liefern. Die elementare Theorie dieser Erscheinung berechnet nun die Druckwirkung des Lichtes auf ein Dielektrikum einfach dadurch, dass sie die mechanische Kraft mit den Maxwell'schen Spannungen an der ins Unendliche sich erstreckenden Grenzfläche des Dielektrikums identifiziert und dabei den Einfluss der Begrenzung vernachlässigt. Paul S. Epstein (Verh. d. d. phys. Ges., Bd. 16, p. 449, 1914) berechnet nun den Lichtdruck auf eine vollkommen leitende Halbebene in strengerer Weise. Als einfallendes Licht nimmt er ebene Wellen, deren Normalen mit der Halbebene den Winkel α bilden, und findet je nachdem die elektrische Schwingung parallel oder senkrecht zur Kante ist, für die Kraftwirkung in Richtung der Kante die Werte

$$\frac{A^2\lambda}{8\pi^2} \cdot \cos^2 \frac{\alpha}{2} \text{ oder } -\frac{A^2\lambda}{8\pi} \sin^2 \frac{\alpha}{2}$$

Es ist interessant, dass sich hier einmal eine Druck-, das andere Mal eine Zugwirkung ergibt. Normal zur Kante ergibt sich in beiden Fällen derselbe Druck, und zwar von der gleichen Grösse, wie ihn die elementare Theorie bei unendlicher Ausdehnung des Mediums ergibt. Auf die Druckwirkung normal zur Kante, d. h. die experimentell gemessene, hat also die Begrenzung keinen Einfluss. K. Schaposhnikow (Ann. d. Phys., Bd. 43, p. 473, 1914) berechnet die aus den Maxwell'schen Spannungen resultierenden Drehmomente und will zeigen, dass die Theorie hier zu unmöglichen Folgerungen führt.

Im letzten Bericht hatten wir von dem „Sagnac'schen Ätherwinde“ berichtet, d. h. von Versuchen, die Sagnac anstellte, um durch sie die Existenz des Äthers eindeutig zu beweisen. Sein Versuch bezog sich auf eine von ihm nachgewiesene Beeinflussung der Interferenzen zweier Lichtstrahlen durch eine rotatorische Bewegung (Näheres s. den Bericht vom 1. August bis 31. Dezember 1913). Sagnac gibt im Journ. de phys. (5), Bd. 4, S. 177, 1914 nochmals eine ausführliche Darstellung seiner interessanten Experimente und ihrer theoretischen Deutung zugunsten einer Ätherhypothese und zuungunsten der Relativitätstheorie. Demgegenüber weist nun aber Witte (Verh. d. d. phys. Ges., Bd. 16, p. 142, 1914) darauf hin, dass man aus Erscheinungen bei Rotationen nichts für oder gegen die Relativitätstheorie aussagen könnte, da sich die Relativität der Bewegung ausschliesslich auf translatorische Bewegungen bezieht. Auch ist der Effekt von Sagnac ein Effekt erster Ordnung, d. h. er hängt von der ersten Potenz des Verhältnisses Rotationsgeschwin-

digkeit zu Lichtgeschwindigkeit ab, während die Differenzen der Absolut- und Relativitätstheorie erst sich in Gliedern zweiter Ordnung bemerkbar machen. Eine strenge Theorie des Sagnaceffektes auf Grund der Relativitätstheorie ist daher sicher möglich.

Mit einer relativitätstheoretischen Schwierigkeit beschäftigen sich Sommerfeld und Brillouin (Ann. d. Phys., Bd. 44, S. 177 u. 203, 1914). W. Wien hatte bemerkt, dass in dem Spektrum eines anomal dispergierenden Mittels in der Nähe der Absorptionslinie der Brechungsindex $n < 1$, also die Lichtgeschwindigkeit $v > c$ werden kann. Übrigens kommt ähnliches auch bei Metallen vor. Dies aber kann nach der Relativitätstheorie ja niemals stattfinden. Der Widerspruch klärt sich nach Sommerfeld und Brillouin durch eine Untersuchung des Begriffes „Geschwindigkeit“ auf. Definiert man eine Lichterregung durch eine begrenzte Reihe von permanenten Sinusschwingungen, so hat man an einem solchen Wellenzuge dreierlei Geschwindigkeiten zu unterscheiden: 1. Die Phasengeschwindigkeit. Dies ist die gewöhnlich in der Optik „Fortpflanzungsgeschwindigkeit“ genannte Grösse; sie ist ausschlaggebend für alle Interferenzerscheinungen und definiert durch $\frac{c}{n}$, wo n der Brechungsindex ist. 2. Die Kopf- oder Frontgeschwindigkeit, bzw. die Geschwindigkeit, mit der sich der Schluss der Erregung fortpflanzt. Die erstere ist leichter zu definieren, da der Schluss des Signals infolge der Nachläufer schwer anzugeben ist. Man kann leicht zeigen, dass beide immer einander gleich sein müssen. Ferner ist nach Sommerfeld die Frontgeschwindigkeit in allen Medien immer gleich c , was man sich physikalisch so deuten kann, dass die Verschiedenheiten der einzelnen Körper nur durch die im Äther eingebetteten schwingenden Elektronen hervorgerufen werden, daß aber im Moment der Erregung der Schwingungen dieser Elektronen die Verschiedenheiten der Elektronen sich noch nicht bemerkbar machen. Endlich 3. die Signalgeschwindigkeit, d. h. die Geschwindigkeit, mit der sich der Hauptteil der Lichtbewegung fortpflanzt; Brillouin beweist, dass diese Signalgeschwindigkeit immer gleich der Gruppengeschwindigkeit ist, falls keine Absorption stattfindet. Der oben erwähnte relativitätstheoretische Widerspruch klärt sich nun einfach dahin auf, dass man zu Unrecht die Signalgeschwindigkeit in der Nähe eines Absorptionsstreifens gleich der Gruppen- oder Fortpflanzungsgeschwindigkeit gesetzt hat, weil ja Absorption in Frage kommt. Das Paradoxon resultiert also nur aus einer Überschätzung des Begriffes der „Gruppengeschwindigkeit“, die es in einem absorbierenden Körper strenggenommen nicht gibt. — Die beiden Arbeiten enthalten noch eine Fülle sehr interessanter Folgerungen über die drei Geschwindigkeiten, die aber leider mit den bisherigen experimentellen Hilfsmitteln nicht zu verifizieren sind. In diesem Zusammenhang sei auch noch eine Arbeit von Walker (Proc. Phys. Soc. Lond., Bd. 26, p. 82, 1914) erwähnt. Nach Ehrenfest muss man den Aberrationswinkel definieren durch

$$\operatorname{tg} \varphi = \frac{v}{U}$$

wo U die Gruppengeschwindigkeit ist, statt der üblichen Definition, in der für U die Phasengeschwindigkeit gesetzt ist. Walker zeigt nun nach dem Vorgange von Rayleigh, dass sich auch mit der Ehrenfest'schen Definition das bekannte Airysche Experiment deuten lässt, dass der Aberrationswinkel

in einem mit Luft und Wasser gefüllten Teleskop die gleiche Grösse besitzt. Freilich gilt dieser Satz nunmehr nur in erster Näherung.

Zu sehr interessanten Folgerungen für die Optik führen die neuen, auf relativitätstheoretischer Grundlage ausgearbeiteten Gravitationstheorien, wie sie vor allem Einstein und Nordström aufgestellt haben. Sie führen zu einer direkten Wechselwirkung zwischen Schwerfeld und Lichtstrahl, und zwar soll nach Einstein der gradlinige Lichtstrahl im Schwerfeld eine Krümmung annehmen, die von der Grösse des Schwerepotentials abhängig ist, und zweitens soll eine gegenseitige Verschiebung der Spektrallinien zweier Spektren eines Elementes in verschiedenen Gravitationsfeldern erzeugt werden. Die Nordströmsche Theorie verlangt nur den zweiten Effekt. Nun hat Einstein selbst bereits darauf hingewiesen, dass solche Verschiebungen der Spektrallinien im Sonnenspektrum, und zwar nach der roten Seite des Spektrums hin von verschiedenen Beobachtern gefunden und als Druckverschiebungen gedeutet worden waren. Neue Untersuchungen von Evershed zeigen nun aber, wie Freundlich (Phys. ZS., Bd. 15, p. 369, 1914) eingehend diskutiert, die Unmöglichkeit dieser Deutung, da sehr verschiedene druckempfindliche Linien sämtlich um die gleichen Beträge verschoben sind. Auch die Evershedsche Auffassung dieser Verschiebungen als Dopplereffekt, der durch starke innere Bewegungen der emittierenden Gasmassen zustande kommt, ist recht unplausibel und unwahrscheinlich. Hingegen führt Freundlich näher aus, dass die Verschiebungen zwanglos als Gravitationseffekt gedeutet werden können, jedoch steht ein unzweifelhafter Nachweis, dass diese Deutung die richtige ist, noch aus.

Schliesslich wollen wir noch eine Arbeit hier erwähnen, die sich mit den Grundlagen der neuesten Lichttheorie, der Quantentheorie, beschäftigt. Die Versuche, eine mit den Experimenten übereinstimmende Strahlungsformel des schwarzen Körpers aufzustellen, hatten Planck ja bekanntlich zu der Annahme geführt, dass der Energieaustausch zwischen Energie und Materie nicht stetig, sondern in bestimmten Energiequanten erfolgt, und Einstein und Starek waren dann noch einen Schritt weiter gegangen und hatten auch die Lichtenergie im Äther quantenhaft verteilt angenommen. Den zahlreichen glänzenden Erfolgen dieser Quantentheorie namentlich auf thermischem und strahlungstheoretischem Gebiete steht aber die grosse Schwierigkeit gegenüber, die Interferenz und Beugungserscheinungen zu erklären. J. J. Thomson hatte zu diesem Zwecke die Vermutung ausgesprochen, dass die scheinbare Stetigkeit der räumlichen Lichtausbreitung, die zur Erklärung der Interferenzerscheinungen notwendig ist, dadurch zustande kommt, dass die Lichtquanten die Resonatoren der Materie, auf die sie treffen, zum Schwingen und Emittieren bringen, wodurch ein wellenartiger Charakter der Strahlung erzeugt wird. Zur Interferenz ist also nach dieser Resonanzhypothese eine Mitwirkung von Materie erforderlich, und in reinem Äther kam Interferenz nicht stattfinden. Kerschbaum (Phil. Mag [6], Bd. 27, p. 397, 1914) versucht diesen Schluss zu bestätigen, indem er die Youngsche Interferenzerscheinung mittelst Quecksilberresonanzlicht im hohen Vakuum untersucht. Sowohl Lichtquelle wie Interferometer müssen natürlich im Vakuum sich befinden. Die negativen Resultate seiner Versuche d. h. die Existenz der Interferenzerscheinung im Vakuum, widerlegen aber wohl doch nicht die Resonanzhypothese, da ja in den beugenden Öffnungen noch Materie im Wege der Lichtstrahlen sich befindet.

2. Strahlung.

Mit der experimentellen Bestimmung der in der Planckschen Strahlungsformel:

$$J = \frac{c_1}{\lambda^5} \cdot \frac{1}{e^{\frac{c_2}{\lambda \theta}} - 1}$$

auftretenden Konstanten beschäftigt sich Ch. N. Haskins (Phys. Rev. [2], Bd. III, p. 476, 1914), und zwar vor allem mit der Bestimmung der Konstanten c_2 . Diese Konstante wurde bisher meist graphisch bestimmt. Haskins gibt ein analytisches Verfahren an, und diskutiert die numerische Genauigkeit desselben. Eine neue, elementare Ableitung des Wienschen Gesetzes gibt Westphal (Verh. d. d. phys. Ges., Bd. 16, p. 93, 1914).

Die theoretischen Grundlagen der Strahlungstheorie, d. h. die Plancksche Quantenhypothese, hat auch weiterhin mit grossen Schwierigkeiten zu kämpfen. Ihr Verhältnis zu dem Maxwell'schen System der Elektrodynamik bedarf unbedingt einer näheren Klärung, indem die Quantenhypothese an sich natürlich der Elektrodynamik streng widerstreitet, anderseits aber die letztere im Aufbau der Strahlungstheorie unbedingt verwertet werden muss. Die erste Hypothese von Planck war nun, dass die Absorption der Energie in den Resonatoren quantenhaft erfolgen sollte. Diese Vorstellung stiess auf Schwierigkeiten und Planck ersetzte sie durch die plausible Annahme, dass nur die Emission quantenhaft erfolgt. Es ist leichter, sich einen Mechanismus vorzustellen, der nur die Emission oberhalb eines gewissen Schwellenwertes der Energie gestattet als für die Absorption einen solchen Schwellenwert anzunehmen. Auch erfordert die zweite Theorie nur, dass man die Ungültigkeit der Maxwell'schen Gleichungen für das Innere des Resonators annimmt, während die erste Annahme auch noch die Ungültigkeit in der Nähe des Resonators verlangt, da man eine Aussage, was mit der sich allmählich ansammelnden Energie bevor die Absorptionsschwelle erreicht ist, passiert, nicht machen kann. Jedoch stösst auch die zweite Annahme auf Schwierigkeiten. Eine quantenhafte Emission bei einem mit gleichmässiger Geschwindigkeit rotierenden Dipol z. B. anzunehmen, fällt bei dem stationären Felde, das in diesem Falle aus Symmetriegründen erzeugt werden muss, doch sehr schwer. Daher stellt Planck neuerdings (Berl. Ber., p. 918, 1914) eine dritte Hypothese auf. Absorption und Emission sollen danach stetig verlaufen, und die Quantenwirkung soll überhaupt nicht bei der Wechselwirkung zwischen Resonator und Wellenstrahlung statthaben, sondern nur für den Energieaustausch gelten, den die Stösse der Resonatoren mit den freien Partikelchen (Molekülen, Ionen, Elektronen) hervorrufen. Auch auf Grund dieser Annahme kann Planck sein Strahlungsgesetz als Gleichgewichtsverteilung herleiten. — Die Verträglichkeit der Maxwell'schen Elektrodynamik mit Plancks Strahlungshypothese untersucht Oseen (Ann. d. Phys., Bd. 43, p. 639, 1914) noch von einem anderen Gesichtspunkte aus. Plancks Resonator vermag nämlich ungedämpfte Schwingungen auszuführen, und man kann zweifelhaft sein, ob diese Annahme sich mit den elektrodynamischen Gesetzen verträgt. In der Tat glaubten Planck und Sommerfeld hier an einen Widerspruch, während z. B. Einstein und Stern (Ann. d. Phys., Bd. 40, p. 551, 1913) geradezu die Schwingungen eines ungedämpften Dipols aus den Maxwell'schen Gleichungen berechnen. Oseen zeigt nun zunächst, dass in der Tat hier kein Widerspruch besteht, dass die Maxwell-Lorentz'sche Elektronen-

theorie wohl Gebilde zulässt, die eine ungedämpfte Strahlung aussenden, aber ein anderer Widerspruch tritt auf. Ein solches Gebilde erfährt nämlich, wenn man es in ein äusseres Strahlungsfeld bringt, keinerlei Beeinflussung, d. h. es absorbiert überhaupt nicht, sondern zerstreut höchstens die Energie des äusseren Feldes. Also würde die von Planck angenommene Beeinflussung des Resonators durch äussere Strahlung die Ungültigkeit der Maxwell'schen Gleichungen im ganzen Raume erfordern, und man müsste notwendig zu der Lichtquantentheorie greifen.

Die grossen Schwierigkeiten, die sich der Planck'schen Hypothese so von den verschiedensten Seiten entgegenstellen, lassen es begreiflich erscheinen, dass man immer wieder versucht, auf dem Boden der klassischen Mechanik und Elektrodynamik eine Strahlungstheorie aufzustellen, die die experimentellen Ergebnisse befriedigend darstellt. Walker (Proc. Roy. Soc. Lond., Bd. 89 A, p. 393, 1913 und Bd. 90 A, p. 46, 1914) kommt so auf ganz anderem Wege zu der folgenden Strahlungsfunktion

$$\varphi(\vartheta, \lambda) = k\vartheta^5 \left(\frac{\lambda\vartheta}{\lambda^2\vartheta^2 + a^2} \right)^4$$

Jedoch selbst, wenn diese oder eine ähnliche Strahlungsformel den Versuchsergebnissen ebensogut genügen sollte wie die Planck'sche, so sind doch die Erfolge und der heuristische Wert der Quantentheorie auf anderen Gebieten zu gross, als dass man sich zu einem Aufgeben der Quantenvorstellung entschliessen könnte.

3. Reflexion und Brechung.

Mehrere Arbeiten liegen zur Theorie der Reflexion an rauen Flächen vor. Fessenkopf (C. R., Bd. 158, p. 1271, 1914) leitet auf Grund der Zöllner-Lommelschen Vorstellung von der Reflexion in verschiedenen tiefen Schichten eine etwas verallgemeinerte Reflexionsformel her. Experimentell beschäftigt sich Theodor J. Meyer (Verh. d. d. phys. Ges., Bd. 16, p. 126, 1914) mit der Reflexion an rauen Flächen. Der Theorie nach muss nämlich die diffuse Reflexion von dem Inzidenzwinkel und der Wellenlänge des einfallenden Lichtes abhängig sein. Meyer verwendet langwellige Wärmestrahlen von der Wellenlänge 8,8, 24,0, 52,0, 110 und 300 μ , die aus der Quarzquecksilberlampe oder dem Auerbrenner teils mit der Reststrahlen-, teils mit der Quarzlinsenmethode gewonnen wurden. Als rauhe Flächen dienten ihm mit Sandstrahlgebläse gerauhte Nickelplatten. Es zeigt sich z. B., dass diese für die 8,8 μ Strahlen fast völlig rauh sind, d. h. nur diffus reflektieren, während sie schon für die Strahlen 110 μ beinahe ganz als ebener Spiegel wirken, d. h. geometrisch oder regulär reflektieren. Ebenso vermindert sich die Intensität des diffusen Lichtes bei grösseren Inzidenzwinkeln entsprechend den Forderungen der Theorie.

Bei der regulären Reflexion soll nach Fresnel ein Phasensprung der parallel und senkrecht zur Einfallsebene schwingenden Komponente eintreten. Der relative Phasensprung dieser beiden Komponenten ist ein oft gemessener Gegenstand. Hier müsste eine exakte Bestätigung unserer Reflexionstheorien liegen, und hier liegen auch die bisherigen Widersprüche dieser Theorie mit der Erfahrung. Aber ausser dem relativen Phasensprung ist auch der absolute von Wichtigkeit, der z. B. bei durchsichtigen Körpern $\pi/2$ beträgt, und bei absorbierenden eine wechselnde Grösse hat. Dieser theoretisch

wie praktisch sehr wichtige absolute Phasensprung ist bereits häufig im sichtbaren Gebiet gemessen, seltener im ultraroten (z. B. von Königsberger und Bender). Gish (Phys. Rev. [2], Bd. III, S. 353, 1914) arbeitet nun eine interessante Methode aus, um ihn auch im ultravioletten Gebiet zu messen, jedoch zeigen seine Versuche an Metallen und organischen Farbstofflösungen, dass die Methode noch erheblich verbessert werden muss, um praktisch wichtig zu werden.

Ein neues Brechungsphänomen behandelt Mandelstamm (Phys. ZS., Bd. 15, p. 220, 1914). Bringt man nämlich die Lichtquelle in eine Entfernung von der Trennungsfläche zweier Medien, die kleiner als λ ist, und ist die Lichtquelle in dem optisch dünneren Medium, dann gibt es keine reguläre Reflexion mehr in einem scharf begrenzten Grenzkegel, sondern das Licht wird in das dichtere Medium nach allen Richtungen eingestrahlt. Die Erscheinung ist in vieler Beziehung das reziproke Phänomen zu dem diffusen Licht, das sich bei Totalreflexion in dem zweiten Medium ausbreitet. Mandelstamm gibt sowohl die Theorie als auch die experimentelle Verwirklichung dieses Problems und macht darauf aufmerksam, dass dieser Fall in der drahtlosen Telegraphie der normale ist, und in den Arbeiten von Sommerfeld und anderen über die Ausbreitung der elektrischen Wellen an der Erdoberfläche, allerdings unter etwas anderen Voraussetzungen, wie bei dem optischen Problem studiert wird.

Seit Rayleighs Theorie des Himmelsblau war es eine wichtige Frage, ob auch ein homogener durchsichtiger Körper das Licht bei seinem Durchgang zerstreut, oder ob dazu fremde Teilchen in ihm enthalten sein müssen. Einstein und Smoluchowski zeigten, dass die kinetische Gastheorie das erstere bei einem durchsichtigen Gas fordert, Brillouin (C. r., Bd. 158, p. 1331, 1914) greift dasselbe Problem jetzt für einen festen Körper auf. Nach Debeye sind in jedem Körper bei konstanter Temperatur kontinuierliche Schwingungen enthalten. Diese Bewegungen kann man nun in die Eigenschwingungen des Körpers zerlegen und jede Eigenschwingung soll dann eine mittlere Energie besitzen, die nach Plancks Gesetz von der Periode abhängt. Unter diesen Schwingungen rufen nun die longitudinalen Wellen Dichtigkeitsänderungen hervor, die eine Diffusion des durchgehenden Lichtes bedingen.

Eine neue Methode Brechungs- und Absorptionsindizes von Metallen zu messen, hat Königsberger (Ann. d. Phys., Bd. 43, p. 1205, 1914) ausgearbeitet. Verf. bestimmt zunächst das Reflexionsvermögen des senkrecht zur optischen Achse geschnittenen Kalkspats an verschiedenen Stücken und auf verschiedenen Wegen mit grosser Genauigkeit zu:

$$r = \frac{(n-1)^2}{(n+1)^2} = 0,0870$$

Diese Kalkspate benutzt dann Königsberger als Normale für vergleichende Messungen des Reflexionsvermögens. Kalkspat ist für diese Zwecke besonders geeignet, weil bei ihm schon nach Untersuchungen Drudes die Oberflächenschichten keinen sehr störenden Einfluss haben, daher der obige Wert für das Reflexionsvermögen gut reproduzierbar ist. Aus dem Vergleich der reflektierten Lichtintensität des Metall- und Kalkspatspiegels in zwei Medien kann man, wie Königsberger zeigt, Brechungsindex n und Absorption nk berechnen. Die Formeln lassen sich unter der Voraussetzung schwachen nk leicht aufstellen, und die Methode ist daher für die

schwach absorbierenden Oxyde und Sulfide besonders geeignet. Bei der Messung des Reflexionsvermögens des Kalkspats findet Königsberger übrigens die sehr bemerkenswerte Tatsache, dass sein gemessener Wert von dem aus dem Brechungsindex nach der obigen Formel berechneten um 0,5 % abweicht. Diese Abweichung übersteigt trotz ihrer Kleinheit die Fehlergrenze und bleibt unaufgeklärt.

Mit den optischen Konstanten dünner Metallschichten beschäftigt sich W. Planck (Phys. ZS., Bd. 15, p. 563, 1914). Verf. verwendet durch Kathodenzerstäubung erhaltene Schichten und findet eine sichere Abnahme von n und nk mit der Dicke der Schicht. Auf Grund der Drudeschen Theorie versucht er dies Verhalten dahin zu erklären, dass der Einfluss der freien Elektronen in dem Metall mit abnehmender Dicke gleichfalls abnimmt. Dieser Schluss wird auch durch Leitfähigkeitsuntersuchungen von Pogány (Phys. ZS., Bd. 15, p. 688, 1914) bestätigt. — Die dünnen kathodenzerstäubten Schichten zeigen bekanntlich noch eine andere merkwürdige Eigenschaft, nämlich die Doppelbrechung (Kundt), besonders dann, wenn die Kathode die Form einer Spitze hat. Diese Doppelbrechung ist häufig studiert worden, und neuerdings hat mittelst einer sehr verfeinerten, von Brace angegebenen Messmethode Bergholm (Ann. d. Phys., Bd. 43, p. 1, 1914) wieder die relative Phasendifferenz der radial und tangential schwingenden Komponenten gemessen. Er studiert den Einfluss der Wellenlänge auf diese Phasendifferenz Δ und findet ein bemerkenswert einfaches Gesetz, dass nämlich das Verhältnis der Phasendifferenz zweier Farben, z. B. blau und rot, gleich dem umgekehrten Verhältnis der entsprechenden Brechungskomponenten ist. Ein paar Zahlenangaben mögen dies illustrieren:

$$\begin{array}{ll} \text{Au: } \frac{n_{\text{Bl}}}{n_{\text{r}}} = 2,6 & \frac{\Delta_{\text{r}}}{\Delta_{\text{Bl}}} = 2,5 \\ \text{Cu: } & = 2,1 \quad = 2,1 \\ \text{Pt: } & = 0,79 \quad = 0,74. \end{array}$$

4. Interferenz und Beugung.

Eine Studie zum Vergleich der verschiedenen Interferenzapparate haben Nagaoka und Takamine (Phil. Mag. [6], Bd. 27, p. 126, 1914) unternommen. Sie bearbeiten speziell die Methode der gekreuzten Spektren, wie sie zuerst Gehrke und Baeyer verwendet haben. Gehrke und Baeyer kreuzten zwei Lummer-Gehrkesche Interferenzplatten und gewannen damit eine Methode, um die falschen, nur durch zufällige Fehler der Platten vorgetäuschten Linien, die Geister, von den wirklichen Trabanten zu scheiden. Die beiden Verff. untersuchen nun andere Kombinationen verschiedener Interferenzapparate, von denen sich aber nur drei Kombinationen als brauchbar erweisen:

1. Lummer-Gehrke mit Fabry-Perotscher Luftplatte,
2. Lummer-Gehrke mit Stufengitter und
3. Stufengitter mit Fabry-Perotscher Luftplatte.

Studiert wurden mit diesen Kombinationen die grünen Hg-Linien und ihre Zeemannzerlegung. — Sehr wichtige Normalenbestimmungen für interferometrische Wellenlängenmessungen im Ultrarot gibt Ignatieff (Ann. d. Phys., Bd. 43, p. 1117, 1914) auf Anregung Paschens. Er schafft damit zum erstenmal sogenannte Normale zweiter Ordnung, d. h. interfero-

metrisch gemessene Normale, im Ultraroten, und zwar bestimmt er folgende Linien: He 10830 Å; Cd. 10394 Å und He 20581 Å. Die Linien sind ziemlich schmal, kleiner als 0,2 Å; die letzte sogar kleiner als 0,1 Å. Als Methode, die Interferenzen im Ultrarot nachzuweisen, bedient er sich der Phosphorographie, die darauf beruht, dass ultrarote Strahlen Phosphoreszenz zum Verschwinden bringen, und gelegentlich auch einer Thermosäule. Eine interessante Anwendung der Interferenzerscheinungen macht Guyau (Journ. d. Phys. [5], Bd. 4, p. 195, 1914), der einen Interferenzoszillographen konstruiert. Dieser vermag Oszillationen von einigen 10^{-5} mm zu registrieren.

Den alten Fresnelschen Beugungserscheinungen an einem kleinen Schirme geben Porter (Phil. Mag. [6], Bd. 27, p. 673, 1914) und Hufford (Phys. Rev. [2], Bd. III, p. 241, 1914) eine höchst amüsante Anwendung. Sie zeigen nämlich, wie man mit einem kleinen Scheibchen Photographien, sog. Diffractionsphotographien, erhalten kann, wobei das Scheibchen die Rolle der Linse, der zentrale Beugungslichtfleck hinter der Scheibe die Rolle von deren Brennpunkt spielt.

Wichtig sind einige spezielle Beugungserscheinungen, deren Theorie Fortschritte aufzuweisen hat. Lord Rayleigh (Proc. Roy. Soc. Lond., Bd. 90A, p. 219, 1914) behandelt die Beugung an Kugeln, deren Dimension nicht mehr klein gegen die Lichtwellenlänge ist, etwa Kugeln von $1-10\ \mu$, allerdings unter der einschränkenden Voraussetzung, daß die Differenzen der Brechungsindizes von Partikelchen und umgebenden Medium sehr klein sind. Dies Beugungsproblem hat für die Diffusion solch grosser Teilchen Wichtigkeit, die unter anderen neuerdings ausführlich von Keen und Porter studiert worden ist. Mit der Beugung langer elektrischer Wellen an dielektrischen Cylindern beschäftigt sich Kobayashi-Iwao (Ann. d. Phys., Bd. 43, p. 861, 1914). Cl. Schäfer und Grossmann hatten 1910 theoretisch und experimentell diesen Fall studiert und dabei keine vollständige Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment gefunden. Betrachtet man z. B. in irgendeinem Punkte hinter dem Cylinder die Intensität im Falle der parallel der Cylinderachse schwingenden, einfallenden Welle als Funktion des Cylinder-radius r , so muss der Theorie nach für unendlich viele Werte von r Resonanz stattfinden; der Versuch gibt dies aber nur für ein r . Um diese und ähnliche Abweichungen zu erklären, lässt nun Kobayashi-Iwao die Voraussetzung der Schäferschen Theorie, dass die einfallende Welle ungedämpft ist, fallen. Tatsächlich ist experimentell ja auch nur dieser Fall verwirklicht, und in der Tat verschwinden nunmehr die Differenzen von Theorie und Experiment.

Mit der Theorie der Gitter beschäftigt sich in sehr umfassender und allgemeiner Weise W. v. Ignatowsky (Ann. d. Phys., Bd. 44, p. 369, 1914). Er versucht vor allem bei beliebiger Furchenform und Gittermaterial das Gitterproblem exakt auf Grund der von ihm früher gegebenen Verallgemeinerung des Huygens-Kirchhoffschen Prinzips zu lösen. Die mathematischen Schwierigkeiten der Untersuchung sind sehr gross. Physikalisch wichtig ist, dass die geometrische Lage der Spektren sich exakt durch die bekannten Fraunhoferschen Beziehungen bestimmt. Weiter spezialisiert er seine allgemeinen Ansätze auf die bisher mit verschiedenen Näherungsannahmen behandelten Fälle von durchsichtigen Gittern. Mit einem praktisch wichtigen Gitterproblem befasst sich Biske (Phys. ZS., Bd. 15, p. 327, 1914). Er fragt nach derjenigen Furchenform, die in irgendein Spektrum möglichst viel

Energie hineinwirft, und berechnet dann bei dieser Furchenform die Energieverteilung.

Schliesslich seien noch zwei Beugungsprobleme erwähnt, deren Interesse besonders durch die neuen Anschauungen über die Natur der Röntgenstrahlen erweckt wird. Wir sehen ja neuerdings, nachdem Laue eine Bestimmung der Wellenlänge von Röntgenstrahlen geglückt ist, in diesem nur Licht, d. h. Ätherwellen, von ausserordentlich kleiner Wellenlänge (10^{-8} mm), und zwar besteht ein Röntgenstrahl aus einer rasch aufeinanderfolgenden Anzahl von Lichtimpulsen dieser kleinen Wellenlänge. Durch die Aufnahme der Röntgenstrahlen in das optische Spektrum sind nunmehr eine Anzahl neuer optischer Probleme aufgetaucht. Die gewöhnliche Theorie der Optik hatte sich allzusehr daran gewöhnt, unter Licht nur Sinuswellen zu verstehen, und so mußte die Röntgenoptik die mathematische Optik wieder auf die Probleme der Fortpflanzung, Spiegelung, Brechung, Beugung usw. von Wellen allgemeiner Natur verweisen. Laue, Sommerfeld und viele andere haben diese Vorgänge für einen Lichtimpuls neu behandelt. Neuerdings betrachtet z. B. Houstoun (Proc. Roy. Soc. Lond., Bd. 90A, p. 298, 1914) die Dispersion eines Lichtimpulses durch ein Prisma. E. Buchwald (Phys. ZS., Bd. 15, p. 331, 1914) fasst die Analogie zwischen Optik und Röntgenstrahlen noch anders an. Er versucht bei sichtbarem Licht ähnliche Versuchsverhältnisse herzustellen, wie sie bei den Röntgenstrahlen vorliegen, und so die Beugung der Röntgenstrahlen an den Raugittern der Krystalle mit sichtbarem Licht und künstlichen Raugittern nachzuahmen. So kann er die Lauesche Theorie der Krystallröntgenogramme einer exakten Prüfung unterziehen. Es zeigt sich, dass die Lauesche Theorie nur qualitativ anwendbar ist, und dass demnach aus den Photogrammen keine bindenden Schlüsse über Wellenlänge und Gitterkonstante zu ziehen sind. Der Grund der Abweichungen dürfte nach Buchwald in einer Schattenwirkung der beugenden Partikelchen zu suchen sein, die die Theorie nicht berücksichtigt.

5. Dispersion und Absorption.

Von Arbeiten über Dispersion von Metallen seien nur zwei hervorgehoben. Die eine ist die bereits erwähnte Arbeit von Königsberger (6), der die Brechungsexponenten der Oxyde und Sulfide bestimmt, und die zweite eine Arbeit von K. Försterling und V. Frédericksz, der Dispersionsmessungen in dem sehr grossen Intervall von 300—720 $\mu\mu$ an metallischem und amorphem Selen vornimmt.

Weiter liegen eine Reihe von Arbeiten über die Dispersion und Absorption von Lösungen vor, meist in der Absicht unternommen, um chemische Zusammenhänge zu finden. So untersucht Lübben (Ann. d. Phys., Bd. 44, p. 977, 1914 und Diss., Rostock, 1913) die Dispersion einer grossen Anzahl anorganischer Salzlösungen in dem ultravioletten Bereich von 214—460 $\mu\mu$, eine Fortsetzung einer Arbeit von Heydweiler (Ann. d. Phys., Bd. 41, p. 499, 1913). Untersucht wird vor allem der Einfluss der Dissoziation auf die Dispersion, und Lübben-Heydweiler machen den Versuch, die in der Ketteler-Helmholtzschen Dispersionsformel auftretenden Eigenfrequenzen in eine Beziehung zur Natur der Ionen und speziell des Anions der Lösung zu setzen. Das Kation soll auf die Eigenfrequenzen keinen Einfluss haben, während dem Anion charakteristische Eigenfrequenzen unabhängig von der Anwesen-

heit anderer Ionen in Lösung zukommen sollen. So bestimmen die Verff. die Eigenfrequenzen von Cl^- , Br^- , J^- , F^- , ClO_3^- und ClO_4^- . Dagegen ist natürlich ein Einfluss der Dissoziation auf die Eigenfrequenz vorhanden, und die Frequenzänderung lässt sich theoretisch berechnen, wenn man die Habersche Annahme (Verh. d. d. phys. Ges., Bd. 13, p. 1120, 1911) macht, dass die Plancksche Konstante h die Arbeit ist, die erforderlich ist, um einem Atom oder Molekül ein Elektron von der Frequenz ν zu entreissen. Mit dieser Annahme findet man dann aus den bekannten Dissoziationswärmen die Verschiebungen der Eigenfrequenzen. Die Messungen sind bisher nicht genau genug, um eine Nachprüfung dieser sehr interessanten Überlegungen zu gestatten.

Im sichtbaren Spektrum untersuchen die Absorption anorganischer Lösungen Anderson (Proc. Roy. Soc. Edinburgh, Bd. 33, p. 34 u. 44, 1914) und H. C. Jones und J. Sam. Guy (Ann. d. Phys., Bd. 43, p. 555, 1914). Die letztere Arbeit bedeutet insofern einen grossen Fortschritt, als die Verwendung des Radiomikrometers zu Intensitätsmessungen eine quantitative Analyse der Absorptionsspektren anbahnt. Die Arbeit enthält die genaue Nachprüfung der umfangreichen früheren Studien von H. C. Jones und seiner Schüler, deren wichtigste Ergebnisse die folgenden etwa sind: 1. Es gibt zweierlei Typen von Absorptionsbanden, solche, die durch Temperatursteigerung und Konzentrationsverminderung in gleicher Weise beeinflusst werden, und solche, die nur auf Konzentrationsänderungen reagieren. 2. Die Messungen liefern für die Solvattheorie der Lösungen den Beweis, indem aus dem Vergleich der Absorption einer Lösung mit der Absorption einer Schicht reinen Wassers, die gerade so dick ist wie die Wasserschicht der Lösung, folgt, dass das Hydratwasser eine kleinere Absorption als reines Wasser besitzt. Die Messungen ergeben nämlich, dass die Absorption der Lösungen immer dann durchlässiger ist als die entsprechende Schicht reinen Wassers, wenn in der Lösung mehr oder minder komplexe Hydrate vorhanden sind.

Das Verhalten von Lösungen im Ultrarot studiert A. K. Angström (Phys. Rev. [2], Bd. III, p. 47, 1914), und zwar verwendet er die Methode der selektiven Reflexion zur Erkennung der Lage von Absorptionsstreifen. Auch er findet zwischen hydrierten und nicht hydrierten Salzen einen grossen Unterschied. Nur die ersteren bewirken eine Verschiebung des Maximums der selektiven Reflexion gegen das Lösungsmittel, wobei noch hervorzuheben ist, dass auch die konzentrierte Schwefelsäure das für die OH-Gruppe charakteristische Maximum zeigt, dasselbe wie die starken Hydrate KOH und NaOH.

6. Spektralanalyse.

Es ist bekannt, dass jedes chemische Element, je nach der Art, wie es zum Leuchten gebraucht wird, verschiedene Spektren aufweist. So unterscheidet man im allgemeinen dreierlei Arten:

1. das Flammenspektrum, welches linienarm und bandenreich ist,
2. das Bogenspektrum, das sowohl Linien und Banden in grosser Zahl aufweist, und
3. das Funkenspektrum, das meist viel mehr Linien als Banden enthält.

Die verschiedenen Spektren hängen nun in ihren Einzelheiten sehr stark von den physikalischen Bedingungen des Leuchtens ab, und mitunter ist es sehr schwer, irgendein Spektrum genau zu reproduzieren. Nun hat

Harnack (Phys. Zs., Bd. 15, p. 578, 1914) beobachtet, dass man im kondensierten Funken, namentlich wenn man in die Funkenstrecke Metaldampf einführt, neben den Linien des gewöhnlichen Funkenspektrums auch noch zahlreiche Banden beobachten kann; man erhält so ein dem Flammenspektrum sehr ähnliches Spektrum. J. de Kowalski (C. r., Bd. 158, p. 788, 1914) gibt eine sehr einfache Methode an, um alle Arten des Spektrums mit derselben Versuchsanordnung zu erhalten. Er verwendet als Lichtquelle einen in einer elektrodenlosen Vakuumröhre leuchtenden Metaldampf und erhält die verschiedenen Spektren durch Variation der Dampfdichte.

Eine der wichtigsten Aufgaben der Spektroskopie ist die Herstellung möglichst monochromatischen Lichtes, eine Aufgabe, die dadurch sehr erschwert wird, dass in den meisten Spektren einzelne Linien sehr eng beieinander liegen. Wood hat nun (Phys. ZS., Bd. 15, p. 313, 1914) ein Verfahren zur Trennung eng benachbarter Spektrallinien zum Zwecke monochromatischer Beleuchtung ausgearbeitet. Er verwendet dies Verfahren, um die D-Linien 5890 und 5896 des Natrium voneinander zu trennen. Eine Platte aus irgendeinem doppeltbrechenden Krystall wird so orientiert in den Strahlengang eingeschaltet, dass die Schwingungsrichtung des auffallenden Lichtes mit der optischen Achse einen Winkel von 45^0 bildet. Die Dicke des Plättchens ist nun so berechnet, dass nach dem Durchgang die eine Linie D_1 parallel, die andere D_2 senkrecht zur ursprünglichen Ebene polarisiert austritt, und daher mittelst eines Nicols voneinander zu trennen sind.

Von Einzeluntersuchungen über bestimmte Spektren seien nur kurz ein paar erwähnt. Bloch und Léon (C. r., Bd. 158, p. 784 u. 1416, 1914) messen das Funkenspektrum des Nickels und Kobalts, Arsens, Antimons, Aluminiums und Wismuts im einfachen Ultraviolett (zwischen 2100 bis 1850 Å) aus. Paschen und Meissner (Ann. d. Phys., Bd. 43, p. 1223, 1914) bestimmen bei Indium und Gallium die zu den früher gefundenen Dublet-Hauptserien des Aluminiums analogen Serien. Grotrian und Runge (Phys. ZS., Bd. 15, p. 545, 1914) untersuchen die sogenannten Cyanbanden bei 3360, 3590, 3883, 4216, 4606 Å, deren Ursprung strittig ist. Das Spektrum erzeugen sie mit dem Schönherrschen Lichtbogen, wie er bei der Salpetersäuregewinnung aus dem Luftstickstoff zur Anwendung kommt, und kommen zu dem Schluss, dass man diese Banden dem Stickstoff zuschreiben muss, da unter ihren Versuchsbedingungen im Lichtbogen weder Kohlenstoff noch Cyan (CN) enthalten sein kann.

Eine interessante Anwendung der Spektroskopie auf chemischen Gebiete beschreiben V. Henri und M. Landau (C. r., Bd. 158, p. 181, 1914). Sie zeigen nämlich, dass man die Absorptionsspektren im Ultraviolett zum Studium der Reaktionsgleichgewichte und Reaktionsgeschwindigkeiten benutzen kann, vor allem dann, wenn die End- und Anfangsprodukte der chemischen Reaktion verschiedene Absorptionsspektren besitzen.

Von allergrösster Bedeutung für die Physik ist die quantitative Spektroskopie, die nicht nur die Art und Lage der emittierten oder absorbierten Linien ausmisst, sondern den Bau und die Struktur der Linien selbst erforscht und daraus wichtige Schlüsse auf den Mechanismus der Emission oder Absorption zieht. Wood untersucht (Phys. ZS., Bd. 15, p. 382, 1914) das Verhältnis der beiden D-Linien des Natriums. Dasselbe war schon früher vielfach untersucht worden, und z. B. Brothornus hatte das Verhältnis $\frac{D_2}{D_1}$ bei

Flammenemission gleich 1,3 bis 1,5 gefunden, variabel mit der Dampfdichte. Wood verwendet als Flamme den Bec-Méker und erhält dadurch den Vorteil einer gleichmässigeren Temperierung. Bei schwacher Natriumflamme findet er für $\frac{D_2}{D_1}$ Werte zwischen 3 und 4. Die Differenz gegen den Brothaus'schen Wert führt Wood auf die stärkere Absorption der D_2 -Linie in der ungleich temperierten Flamme selbst zurück.

In einer umfangreichen Arbeit beschäftigen sich Füchtbauer und W. Hofmann (Ann. d. Phys., Bd. 43, p. 96, 1914) mit der Maximalintensität, Dämpfung und wahren Intensitätsverteilung von Serienlinien in Absorption und unterziehen gleichzeitig dabei die Drude-Lorentz'sche Dispersions-theorie einer Nachprüfung. Untersucht werden vor allem Cäsiumlinien, weil infolge des hohen Atomgewichts bei diesem Element eine zu vernachlässigende Linienverbreiterung durch Dopplereffekt anzunehmen ist. Das in eine Röhre eingeschlossene Gas wird in einem Ofen gleichmässig erhitzt, so dass Temperatur und Dichte immer wohldefinierte Grössen sind. Charakteristisch für die Methode der beiden Verff. ist, dass die Verbreiterung der Linien nicht durch Anwendung grosser Dampfdichten, sondern durch Zusatz eines fremden Gases, dessen Druck neben dem des Alkalimetalls gross ist, erreicht wurde. Die Methode bietet den Vorteil, dass man alle die Intensitätskurve, Dämpfung usw. betreffenden Dinge untersuchen kann, ohne an Temperatur und Dichte des Cs.-Dampfes selbst etwas zu ändern (vgl. Füchtbauer, Naturforscherversammlung Salzburg 1909, wo auch die Lorentz'sche Stosstheorie zur Berechnung dieses Falles angewandt wird). Die Intensitätskurve selbst wurde nach dem photometrischen Verfahren von P. P. Koch aufgenommen. Die sehr exakten Versuche ergaben vollkommen reproduzierbare Intensitätskurven, womit die Grundlage für eine quantitative Spektroskopie der Alkalidämpfe gewonnen ist. Aus der Intensitätskurve lassen sich nun die verschiedenen Grössen der Drude-Lorentz'schen Theorie bestimmen und ihre Gesetzmässigkeiten feststellen. In Übereinstimmung mit der Theorie wächst das Halbwertsintervall mit dem Druck ständig an. Dagegen tritt eine deutliche Abweichung gegen die Theorie darin hervor, dass bei hohen Drucken die Intensitätsverteilung unsymmetrisch zu dem Absorptionsmaximum verläuft. Der Abfall der Absorption nach Rot ist flacher als nach Violett. Aus der gefundenen Proportionalität der Maximalabsorption mit dem reziproken Druck folgt nach der Theorie die Unabhängigkeit der Zahl der Schwingungszentra vom Gasdruck. Die Werte des Halbwertsintervalls sind für die Linien eines Paares dieselben. Diesen schönen Resultaten über den Mechanismus der Absorption wird hoffentlich bald durch umfassende Untersuchungen grössere Allgemeingültigkeit beigelegt werden können.

Mit dem Emissionsvorgang in Gasen beschäftigt sich ausführlich Hedwig Kohn (Ann. d. Phys., Bd. 44, p. 749, 1914; Diss., Breslau, 1913). Es ist ein alter Streitpunkt, ob das Leuchten der Gase auf reiner Temperaturstrahlung oder auf Lumineszenzstrahlung zurückzuführen ist. Die älteren Untersuchungen führten Pringsheim 1892 zu einem non liquet, während Paschen wenigstens für die Bandenspektren des CO_2 und H_2O die Temperaturstrahlung beweisen konnte. Neuere Arbeiten zogen die modernen strahlungstheoretischen Arbeiten zur Entscheidung dieser Frage heran. Man definiert als Emissions- oder spezifische Temperatur ϑ_1 diejenige, bei der das Emissionsvermögen $\epsilon_{\lambda, \vartheta}$ des schwarzen

Körpers gleich dem gemessenen Quotienten $\frac{E_\lambda}{A_\lambda}$ für das Gas ist, und diese Temperatur ist z. B. mittelst der Umkehr der Spektrallinien bei Anwendung des schwarzen Körpers als Lichtquelle leicht zu messen. Ist nun die spezifische Temperatur ϑ_1 gleich der wahren Temperatur ϑ_2 , so ist das Leuchten der Gase als reine Temperaturstrahlung bewiesen. Féry (1903) und Bauer (Paris, Thèse 1912) hatten nun die Konstanz von ϑ_1 für die verschiedenen Emissionslinien eines Gases bewiesen, und damit die Temperaturstrahlung wahrscheinlich gemacht. Fr. Kohn aber geht ganz streng vor und bestimmt nicht nur ϑ_1 , sondern auch die experimentell sehr schwierig zu messende wahre Temperatur der Flamme ϑ_2 , mit einer sehr geistreichen und hübschen Methode. Die Übereinstimmung von ϑ_1 und ϑ_2 ist bis auf $\pm 10^\circ$ genau. Die Messungen, die am Bunsenbrenner ausgeführt wurden, erstrecken sich dabei über ein Temperaturbereich von $900\text{--}1800^\circ\text{C.}$, und damit ist die Temperaturstrahlung der Gase aufs bündigste bewiesen.

7. Langwellige Strahlung.

Die Kenntnis des sehr langwelligen Teils des Spektrum, dessen systematische Erforschung Rubens sich gewidmet hat, hat in dem jenseits $50\ \mu$ gelegenen Bereich neue Fortschritte aufzuweisen. Rubens und v. Wartenberg (Berl. Ber., p. 169, 1914) haben sieben neue Reststrahlgruppen, nämlich die von NH_4Cl , NH_4Br , TiCl , TiBr , TiI , AgCN und HgCl_2 , entdeckt. Sie verwenden diese neuen Gruppen zur Prüfung der Frequenzformeln von Madelung und Lindemann. Das sind Formeln, die auf Grund theoretischer Überlegungen und Annahmen einen Zusammenhang zwischen den thermischen Daten und den optischen Eigenfrequenzen eines Körpers aufzustellen versuchen. Madelung, der als erster eine solche Frequenzformel ableitete, setzte die ultrarote Eigenfrequenz gleich der Frequenz derjenigen stehenden elastischen Schwingung, deren halbe Wellenlänge gleich dem mittleren Abstand benachbarter Moleküle ist, während Lindemann auf Grund einer eigenartigen Vorstellung über die Natur des Schmelzpunktes, dass nämlich die Schwingungsamplitude benachbarter Moleküle am Schmelzpunkt grade gross genug ist, um eine gegenseitige Berührung herbeizuführen, zu der folgenden Formel für die ultrarote Eigenfrequenz kommt:

$$\lambda = C \sqrt{\frac{M \cdot v^{\frac{2}{3}}}{T_s}}$$

wo T_s der Schmelzpunkt, v das Molekularvolumen, d. h. der Quotient aus Molekulargewicht M und Dichte bedeutet. Madelung kam zu einer ähnlichen Formel. Die Übereinstimmung ist, wenn man für λ die Reststrahlen einsetzt, eine recht mässige, besser noch für die Lindemannsche als für die Madelungsche Formel.

In Gemeinschaft mit Schwarzschild untersucht Rubens (Berl. Ber., p. 702, 1914) mittelst der Quarzlinsenmethode das Vorkommen von Strahlen von $100\text{--}600\ \mu$ im Sonnenspektrum, allerdings mit negativem Erfolg. Ihr Fehlen wird durch die Absorption des Wasserdampfes erklärt.

8. Fluoreszenz.

Mit der Fluoreszenz wässriger Lösungen beschäftigen sich W. Mecklenburg und S. Valentiner (Phys. ZS., Bd. 15, p. 267, 1914). Sie untersuchen

die Abhängigkeit der Fluoreszenz von der Konzentration der Lösung, ein Problem, das bisher meist zugunsten der Zusammenhänge zwischen erregendem und Fluoreszenzlicht vernachlässigt wurde. Zunächst hat es grosse Schwierigkeiten, reproduzierbare Fluoreszenzlösungen herzustellen, bzw. in der Messung der Helligkeit, die die Verff. mittelst des von ihnen konstruierten Tyndallmeters (ZS. f. Instrk., Bd. 34, p. 209, 1914) vornehmen, den Einfluss des Tyndalllichtes auszuschalten. Das Ergebnis ihrer Messungen ist, dass zwischen der Intensität des Fluoreszenzlichtes und der Konzentration der Lösung eine angenäherte Proportionalität besteht.

Von grösserer Bedeutung als die Fluoreszenzerscheinungen in Flüssigkeiten sind in der neueren Zeit die Fluoreszenzerscheinungen bei Gasen und Dämpfen geworden. Der Joddampf, dessen Fluoreszenz von Wood als eine der ersten Gasfluoreszenzen entdeckt wurde, wird von Wood und Speas (Phys. ZS., Bd. 15, p. 313, 1914) genauer untersucht. Im Jahre 1911 entdeckten Wood und Franck die sehr interessante Erscheinung, dass die Fluoreszenz von Joddampf durch Beimischung fremder Gase stark verringert wird, und zwar um so stärker, je elektronegativer das beigemischte Gas ist. So verringert Helium die Fluoreszenz fast gar nicht, Chlor hingegen sehr stark. Die neue photometrische Nachprüfung dieser Erscheinung zeigt nun, dass sich auch das Jod selbst dieser Regel einordnet und seine eigene Fluoreszenz vernichtet, d. h. vermehrt man die Dampfdichte z. B. durch Temperatursteigerung in der Fluoreszenzröhre, so sinkt die Fluoreszenz, berechnet pro ursprüngliche Zahl der Jodmoleküle. Die absolute Intensität des Fluoreszenzlichtes, die man natürlich nicht zum Vergleich heranziehen darf, steigt erst, erreicht ein Maximum und vermindert sich wieder. Da Jod sehr elektronegativ ist, so vermindert es die Fluoreszenz auch stärker als Chlor.

Das interessanteste Fluoreszenzphänomen ist die gleichfalls von Wood entdeckte Fluoreszenz von Quecksilberdampf. Die Fluoreszenz des Quecksilberdampfes hat ganz streng den Charakter einer Resonanzstrahlung. Das ausgesandte Licht ist ganz ausserordentlich homogen und hat die Wellenlänge 2536 Å. Es ist vielleicht das homogenste Licht, das wir besitzen, und die Breite dieser Resonanzlinie ist kaum grösser als die Breite, die infolge des Dopplereffekts eine Spektrallinie überhaupt haben muss. Erregt wird, wie Wood gezeigt hat, diese Linie gleichfalls ausschliesslich von der Wellenlänge 2536 Å. des emittierenden Quecksilberbogens. A. von Malinowski (Ann. d. Phys., Bd. 44, p. 935, 1914 und Journ. chim. phys. [5], Bd. 4, p. 277, 1914) prüft nun nochmals nach, ob die Hg-Resonanzlinie wirklich die Intensitätsverteilung besitzt, die sie bei alleiniger Berücksichtigung des Dopplereffektes und Vernachlässigung der Dämpfung, die man infolge der sehr empfindlichen Resonanz als ganz ausserordentlich klein ansehen muss, besitzen muss. Für eine solche Linie hat Rayleigh das Intensitätsgesetz abgeleitet:

$$J = J_0 e^{-\epsilon n^2} \quad n = \frac{1}{\lambda} - \frac{1}{\lambda_0}$$

wo J_0 die Intensität bei der Wellenlänge λ_0 , der Mitte der Linie, bedeutet, und ϵ eine Konstante ist. Aus dieser Intensitätskurve kann man eine Absorptionskurve der Linie im Quecksilberdampf berechnen (vgl. B. Ladenburg und Reiche, vorigen Bericht), und Malinowski zeigt nun, dass diese berechnete Absorptionskurve durch die Versuche tatsächlich geliefert wird. Um weiteren Aufschluss über die Konstitution dieser Linie zu erhalten,

wird sie nun weiter im Magnetfeld untersucht. Dabei ergibt sich, dass sie trotz ihrer Feinheit aus mehreren scharfen Komponenten besteht, die etwa eine Breite von $2, 3; 10^{-4}$ Å haben, und dass die Grössenordnung ihrer Dämpfung von der Grössenordnung der elektromagnetischen Dämpfung eines Dipols ist, wie sie Planck in seiner Dispersionstheorie berechnet hat. Bei steigendem Luftdruck verbreitern sich die Komponenten und vereinigen sich schliesslich zu einer Linie. Zwei Arbeiten von J. Franck und G. Hertz (Verh. d. d. phys. Ges., Bd. 16, p. 457 u. 512, 1914) lassen nun aber weiter einen tieferen Einblick in den Mechanismus dieser Resonanzerscheinung gewinnen. Die Verff. haben durch frühere Arbeiten experimentell gezeigt, dass Elektronen unterhalb der Ionisierungsspannung in einem Gase ohne Energieverlust an den Molekülen des Gases reflektiert werden, von der Ionisierungsspannung an aber verlieren sie ihre ganze Energie beim Zusammenstoss an das Gasmolekül, und diese Energie muss sich nun in Ionisierung des Gasmoleküls und Leuchten umsetzen. Dabei wird nun gerade die Resonanzstrahlung emittiert werden. Wendet man auf diesen Vorgang die Quantentheorie an, so muss gerade

$$h \cdot \nu = e \cdot V$$

sein, wo $e \cdot V$ die Arbeit ist, die das Elektron bei der Ionisierungsspannung V leistet. Franck und Hertz bestimmen nun die Ionisierungsspannung für Quecksilberdampf zu 4,9 Volt mit der von ihnen für Gase und Dämpfe ausgearbeiteten Methode und berechnen daraus die Frequenz ν oder die Wellenlänge λ des emittierten Lichtes und finden den Wert $\lambda = 2536$ Å. Übrigens gelingt es auch, den Quecksilberdampf zum Emittieren der Resonanzstrahlung zu veranlassen, indem man Elektronen in den Dampf hineinbringt und ihnen die Energie der Ionisierungsspannung von aussen erteilt. Damit sind die Anschauungen von dem Mechanismus der Emission der Resonanzstrahlung, die Franck und Hertz sich gebildet haben, in ausgezeichneter Weise bestätigt.

Schliesslich seien auch noch die sehr interessanten Fluoreszenzerscheinungen in Gasen erwähnt, die Wood und Hemsalech (Phys. ZS., Bd. 15, p. 572, 1914) bei der Erregung durch Ultra-Schumannstrahlen beobachtet haben. Zu abschliessenden Ergebnissen sind diese Untersuchungen allerdings noch nicht gekommen.

9. Rotationspolarisation.

Die von Drude (vgl. Lehrbuch d. Optik, Abschn. VI) aufgestellte Theorie der Rotationspolarisation ist, wie die Erfahrung gezeigt hat, nicht imstande, sämtliche experimentell bekannten Erscheinungen zu erklären. G. H. Livens (Phys. ZS., Bd. 15, p. 385 u. 667, 1914) versucht daher eine Erweiterung der Drudeschen Theorie, die sich zur letzteren ungefähr so wie die Lorentzsche zur Drudeschen Dispersionstheorie verhält. Für die Kraft, die auf ein Elektron wirkt, hatte Drude in einem natürlich drehenden, oder genauer gesagt, dyssymmetrisch isotropen Medium den Ansatz:

$$\mathfrak{F} = \mathfrak{E} + a \operatorname{curl} \mathfrak{E}$$

gemacht, wo a eine Konstante des Mediums und \mathfrak{E} die Feldstärke ist. Livens ersetzt diesen Ausdruck durch

$$\mathfrak{F} = \mathfrak{E} + a\mathfrak{P} + b \cdot \operatorname{curl} \mathfrak{P},$$

wo \mathfrak{P} den Polarisationsvektor bedeutet. Die magnetischen Feldgleichungen werden durch diese Modifikation, wie Lidvens zeigt, in erster Ordnung nicht berührt, bleiben also dieselben wie bei Drude. Livens entwickelt die neue Theorie; entscheidende Beweise zu ihren Gunsten stehen noch aus, ihre Hauptstütze ist, dass sie wohl imstande ist, die von Cotton bei manchen Flüssigkeiten beobachtete entgegengesetzte Drehung zu beiden Seiten einer Absorptionsbande zu erklären, während Drudes Theorie auf beiden Seiten dieselbe Drehung liefert.

Auf experimentellem Wege versuchen E. Talbot-Paris und A. W. Porter (Phil. Mag. [6], Bd. 27, p. 91, 1914) den Mechanismus der natürlichen Drehung aufzuklären, vor allem zu entscheiden, ob das Licht eine Orientierung der Moleküle hervorbringt oder nicht. Im ersteren Falle müsste bei einer sehr rasch intermittierenden Lichtquelle (Funke) eine geringere Drehung, als bei einer konstant wirkenden beobachtet werden. Es gelang jedoch nicht diesen Effekt zweifelsfrei nachzuweisen.

10. Elektro- und Magnetooptik.

Die D-Linien des Natriums waren die ersten Linien gewesen, auf die nach den experimentellen Untersuchungen von Paschen und Back W. Voigt seine Kopplungstheorie zur Erklärung der komplizierten Zeemaneffekte explizit angewandt hatte (vgl. vorigen Bericht), d. h. die Kopplungskoeffizienten wirklich so gewählt und bestimmt hatte, dass man sah, die Kopplungstheorie ist imstande, im Falle der D-Linien die experimentellen Verhältnisse, insbesondere auch die Intensitätsverhältnisse der komplizierten Zerlegung richtig wiederzugeben. Nunmehr versucht Voigt (Ann. d. Phys., Bd. 43, p. 1137, 1914) dasselbe bei dem Sauerstofftriplet $\lambda = 3947 \text{ \AA}$, mit dem gleichen Erfolge, nur dass hier die Verhältnisse experimentell nicht so genau wie bei den D-Linien bekannt sind. (Vgl. vorigen Bericht, Arbeit von Forst.) Jedenfalls hat sich in diesen Arbeiten die Leistungsfähigkeit der Voigtschen Theorie der komplizierten Zeemaneffekte gezeigt. Mit einer anderen Theorie, die letzteren zu erklären, welche von H. A. Lorentz aufgestellt worden ist, beschäftigt sich Schwarzschild (Verh. d. d. phys. Ges., Bd. 16, p. 24, 1914). Beiden Theorien, der Voigtschen und der Lorentzschen, ist die Annahme eines Systems gekoppelter Elektronen gemein, die unter der Wirkung quasielastischer, von den Koordinaten aller schwingenden Teilchen abhängender Kräfte schwingen. Dabei unterwirft Lorentz aber seine Kopplungskoeffizienten gewissen Einschränkungen, die aus der allgemeinen Natur mechanischer Systeme folgen, während Voigt rein phänomenologisch vorgeht und die Koeffizienten völlig willkürlich lässt. Schwarzschild zeigt nun, dass die Lorentzsche Theorie, selbst wenn man ihre einschränkendste Bedingung, die sogenannte „Isotropieforderung“, fallen lässt, der Erfahrung nicht genügt; denn sie würde bei allen Zerlegungen als maximalen Abstand der äussersten Komponenten immer nur den normalen, d. h. den aus der elementaren Tripletzerlegung folgenden geben, während die Experimente einen doppelt normalen aufweisen. Man kann aber die Lorentzsche Theorie durch Einführung eines inneren, konstanten Magnetfeldes, das neben der quasielastischen Kraft auf die Elektronen wirkt, dahin erweitern, dass sie auch doppelt normale Zerlegungen liefert. Es müsste nunmehr noch untersucht werden, ob die so erweiterte Lorentzsche Theorie dasselbe wie die Voigtsche bei Anwendung auf spezielle Zerlegungen leistet. Ihr Vorzug vor der

letzteren ist jedenfalls die physikalische Deutbarkeit, da ihre Kopplungen mechanisch wohldefiniert sind.

Nach den grossen allgemeinen Gesichtspunkten, die Voigt für den Zusammenhang der magnetooptischen Erscheinungen entwickelt und auf Grund dispersionstheoretischer Anschauungen streng begründet hat, ergibt sich aus der Theorie der longitudinalen und transversalen inversen (d. h. Absorptions-) Zeemaneffekte als Begleiterscheinung eine longitudinale zirkuläre und transversale lineare Doppelbrechung im Magnetfeld zwischen den Komponenten der zerlegten Linie. Diese Begleiterscheinungen studiert Hansen (Ann. d. Phys., Bd. 43, p. 169, 1914) ausführlich an den D-Linien des Natriums und der Lithiumlinie $708\text{ }\mu\mu$, einem normalen Triplet. Die auf Grund der Voigtschen Ansätze entwickelte Theorie bestätigt sich im allgemeinen recht gut. Die Messungen reichen hin, um den Parameter ϱ , d. h. die im wesentlichen Teilchenzahl der Dispersionselektronen, zu berechnen, während die Dämpfung ν' sich nicht ergibt. Unplausibel ist, dass Verf. eine Abhängig-

keit von $\frac{\varrho_{D_1}}{\varrho_{D_2}}$ von der Dampfdichte findet.

Schliesslich wird auch noch von Wood und Ribaud (Phys. ZS., Bd. 15, p. 650, 1914) die von Wood entdeckte magnetische Rotationspolarisation des Joddampfes näher studiert. Nachdem die Studien über die Resonanz des Joddampfes die grosse Kompliziertheit einiger Linien gezeigt hatten, war es interessant, mit einem Gitter höchster Auflösung die Rotationspolarisation in der Nähe dieser Linien einzeln zu untersuchen. Dabei ergibt sich das wichtige Resultat, dass beim Joddampf ebenso wie bereits früher beim Natriumdampf auf beiden Seiten der Absorptionslinie nur Drehungen mit gleichen Vorzeichen vorkommen. Bei Gasen scheint also die Voigtsche Theorie, nach der die magnetische Rotationsdispersion in einem engen Zusammenhang mit dem longitudinalen Zeemaneffekt steht, sich zu bestätigen.

Das grösste Interesse nahm natürlich die Entwicklung und theoretische Deutung des von Stark entdeckten elektrischen Analogon zum Zeemaneffekt (vgl. vorigen Bericht) in Anspruch. Stark selbst in Gemeinschaft mit seinen Schülern Wendt und Kirschbaum sammeln ein umfangreiches experimentelles Material (Ann. d. Phys., Bd. 43, p. 965, 983, 991, 1017, 1914). Am ausführlichsten werden die Wasserstofflinien H_β und H_γ und die Heliumlinien untersucht. Die ersteren werden in 5 Linien transversal zerlegt, die letzteren, die einen normalen Zeemaneffekt aufweisen, in 6. Es gelingt weiter auch den viel schwieriger zu beobachtenden Longitudinaleffekt nachzuweisen. Die Komponenten des longitudinalen Effektes sind unpolarisiert. Die Zerlegung ergibt sich proportional der Feldstärke, ein theoretisch sehr wichtiger Punkt, den auch Messungen von Wilson (Gött. Nachr., p. 85, 1914) bestätigen. Stark beschreibt weiterhin (Verh. d. d. phys. Ges., Bd. 16, p. 327, 1914) ein Verfahren, das die gleichzeitige Beobachtung am Stark- und Zeemaneffekt an einer Linie gestattet, was im Interesse des theoretischen Zusammenhangs beider Erscheinungen von Wert werden dürfte. Mit etwas veränderter experimenteller Anordnung demonstriert Lo Surdo (Phys. ZS., Bd. 15, p. 122, 1914) den Starkeffekt. Lo Surdo versuchte die von der Kathode zurücklaufenden Kanalstrahlen durch Beobachtung ihres Dopplereffektes nachzuweisen, und dabei zeigte sich, dass die Wasserstofflinien, falls

man sehr enge Röhren verwendet, die Starksche Zerlegung zeigen. Das elektrische Feld, das die Zerlegung hervorruft, ist in diesem Falle der in engen Röhren sehr starke Kathodenfall, der in einem engen Raume dicht an der Kathode vor sich geht. Der Vorteil dieser Methode ist der, dass ein sekundäres elektrisches Feld nicht angewendet werden braucht (vgl. auch Stark, Phys. ZS., Bd. 15, p. 215, 1914).

Das grösste Interesse darf wohl die theoretische Deutung des Stark-effektes beanspruchen. Bereits früher hatte W. Voigt (vgl. sein Lehrbuch über Elektro- und Magneto-optik, Abschn. IX und X) die Theorie eines elektrischen Analogons zum Zeemaneffekt entwickelt. Die Theorie basierte auf der Annahme, dass das Elektron unter Einwirkung einer allgemeinen quasi-elastischen Kraft schwingt. Ist $\varphi(r)$ das Potential dieser Kraft, so setzt man $\varphi(r)$ gewöhnlich als Funktion zweiten Grades an, während Voigt für seine Elektrooptik auch die Wirkungsweise höherer Potenzen in Rechnung stellt. Diese Voigtsche Theorie liefert nun im transversalen Effekt linear polarisierte, im longitudinalen unpolarisierte Zerlegungen ganz in Übereinstimmung mit Starks Beobachtungen. Es bestehen aber bemerkenswerte Differenzen zwischen den Starkschen Beobachtungen und der Voigtschen Theorie.

1. Hinsichtlich der Zahl der zerlegten Komponenten. Jedoch ist diese Differenz nicht schwerwiegend, da ja die beobachteten Linien in Analogie zu dem Verhältnis der experimentellen magnetischen Zerlegungen zur elementaren Lorentzschen Theorie komplizierte Starkeffekte aufweisen können, während Voigt die Theorie nur für den Fall eines einfach gebundenen Elektrons entwickelt hatte.
2. ergibt die Theorie, dass die Verschiebungen proportional \mathcal{E}^2 sein müssen, die Beobachtungen von Stark und Kirschbaum sowohl wie die von Wilson aber eine Proportionalität mit der ersten Potenz.
3. Die Grössenordnung des Starkeffektes ist eine ganz andere, als sie aus Voigts Theorie berechnet werden kann. Jedoch sind gerade diese letzteren Überlegungen noch recht hypothetisch. Voigt verbessert nun (Gött. Nachr., p. 71, 1914) seine frühere Theorie, so dass wenigstens Punkt 2 fortfällt und die Möglichkeit, dass auch Punkt 3 fortfällt, gegeben ist. Seinen Ausgangspunkt nimmt die Verbesserung von einer gleichfalls sowohl von Stark und Wendt wie von Wilson beobachteten, sehr auffälligen Erscheinung. Diese finden nämlich bei der Untersuchung des Transversaleffektes folgendes auffällige Verhalten: Die Intensitätsverhältnisse der senkrecht und parallel zum Feld schwingenden Komponenten sind von der Feldstärke abhängig und drehen sich bei einer Feldumkehr um. Diesen Effekt deutet nun Voigt dahin, dass die Linien von zweierlei Arten Kanalstahlteilchen ausgesandt werden, etwa von ellipsoidalen, deren positiver und negativer Pol einer Richtkraft des Feldes unterworfen ist, und deren in einer Weise orientierte Teile die längeren, in anderer Weise orientierte die kürzeren Zerlegungen aussenden. Die Zahl der in der einen oder anderen Weise orientierten Teilchen hängt von Feld und Feldrichtung ab. Durch Einführung zweier Elektronenarten erhält nun Voigt Übereinstimmung mit dem Starkeffekt hinsichtlich der Proportionalität mit \mathcal{E} . Als einfachster Zerlegungstyp ergibt sich dementsprechend als longitudinaler Effekt ein unpolarisiertes Dublet, als transversaler Effekt ein Quadruplet.

Von ganz anderen Gesichtspunkten geht eine andere Reihe von Erklärungsversuchen für den Starkeffekt aus. Sie nehmen nach Warburg (vgl. vorigen Bericht) ihren Ausgangspunkt von dem Bohrschen Atommodell.

welches die Balmerische Serienformel liefert, und untersuchen das Verhalten dieses Atommodells sowohl im elektrischen wie im magnetischen Felde. Die Proportionalität mit der elektrischen Feldstärke ist in diesem Atommodell erfüllt, und insofern gehen diese Modelltheorien über die Voigtsche Theorie hinaus, als sie auch einen Zusammenhang der Zerlegungen von der Ordnungszahl der Linie liefern. Auf der anderen Seite bleiben sie hinter der Voigtschen Theorie zurück, indem die Berechnung des Absorptionseffektes — nach Voigt damit auch z. B. der Effekt der elektrischen Doppelbrechung — aus ihnen nicht gefolgert werden kann. In dieser Richtung der Atommodelle liegen die Arbeiten von Garbasso (Phys. ZS., Bd. 15, p. 123, 1914), Herzfeld (Phys. ZS., Bd. 15, p. 193, 1914) und Bohr (Phil. Mag. [6], Bd. 27, p. 506, 1914). Da jedoch die Erklärung des Zeemaneffektes mit dem Bohrschen Modell Schwierigkeiten macht, wenn auch keineswegs unmöglich ist, wie Bohr selbst zeigt, so hat Gehrke (Phys. ZS., Bd. 15, p. 123, 198.344, 1914) ein anderes Atommodell an Stelle des Bohrschen gesetzt. Er denkt sich das Atom bestehend aus einem positiven Kern und einem negativen Elektron, das um einen bestimmten, vom Kern um r_1 entfernten Punkt pendelt, und führt dann ähnliche Annahmen über die Lagen und quantenhaften Energiebeziehungen dieser Grössen ein, wie Bohr sie für seine rotierenden Elektronen gemacht hat. In einer weiteren Arbeit. (Verh. d. d. phys. Ges., Bd. 16, p. 431, 1914) vergleicht Gehrke nun die verschiedenen Zerlegungsformeln, die für den Starkeffekt aus diesen Modelltheorien abgeleitet sind. Sie geben alle die gleiche Grössenordnung der Aufspaltung, dieselbe Abhängigkeit von der Nummer des Seriengliedes und die Proportionalität mit \mathcal{E} . Hingegen ist die Abhängigkeit von der Wellenlänge verschieden. Bei den auf das Bohrsche und Gehrkesche Modell sich stützenden Formeln ist die Verschiebung $\delta\lambda \propto \lambda^2$, nur die Warburgsche unvollständige Betrachtung gibt $\delta\lambda \propto \lambda^1$ und die Messungen von Stark und Kirschbaum scheinen der letzteren Alternative günstiger zu sien. Dass man auch ohne Zuziehung der Quantenverstellung auf dem Boden der klassischen Mechanik im wesentlichen das gleiche wie mit dem Bohrschen durch ein passendes Modell erreichen kann, zeigt Schwarzschild (Verh. d. d. phys. Ges., Bd. 16, p. 20, 1914).

Eine sehr interessante Betrachtung knüpft W. Wien (Berl. Ber., p. 70, 1914) an den Starkeffekt an. In der Elektronentheorie macht man nach H. A. Lorentz für die auf ein Elektron wirkende Kraft bekanntlich den Ansatz

$$\mathfrak{F} = \mathcal{E} + \frac{1}{c} [\mathbf{v} \cdot \mathfrak{H}]$$

und dieser Ansatz fordert, dass sich auf die Kanalstrahlen analog dem Stark-effekt ein analoger magnetischer Effekt von derselben Grössenordnung gleich

$[\mathbf{v} \cdot \mathfrak{H}] \cdot \frac{1}{c}$ nachweisen lässt; tatsächlich beobachtet Wien im Magnetfeld an

Kanalstrahlen analoge Zerlegungen. Damit ist eine experimentelle Prüfung des Lorentzschen Kraftansatzes gegeben, eine Prüfung, die infolge der Kompliziertheit des Zeemaneffektes durch letzteren nicht bündig erbracht werden konnte. Die Messungen machen die Identität des magnetischen mit den Starkschen Zerlegungen wahrscheinlich, reichen aber zu einem vollkommenen Beweis nicht aus.

Neuere Gesichtspunkte im Hochschulunterricht.

Von

A. Byk.

Wenn man bedenkt, dass die Mechanik das Fundament aller mathematischer Naturwissenschaft bildet, so wird man zugeben müssen, dass auf eine gute, die prinzipiellen Gesichtspunkte klar herausarbeitende Einführung in dieses wichtige Gebiet gar nicht genug Mühe verwendet werden kann. Und doch liegt unsere Lehrbuchliteratur in dieser Beziehung recht im argen. Wir sind hier eigentlich noch immer auf die klassischen Vorlesungskurse von Kirchhoff und Helmholtz angewiesen. Nun ist Kirchhoff durch die Kürze der Darstellung als Lehrbuch unverwendbar; die Helmholtzschen Vorlesungen treffen zwar wohl sehr glücklich das für den Studierenden erforderliche Mass der Breite des Vortrags; aber die Mechanik der Kontinua ist durch das Fehlen der Hydrodynamik Stückwerk geblieben, und es fehlen wichtige Partien der neueren, aber auch der älteren Mechanik, wie z. B. die Poinsoische Kinematik. Man hat diesem Übelstand durch Übersetzungen abzuhelpen gesucht; aber sie bieten, da sie von fremden Verhältnissen ausgehen, doch keinen vollen Ersatz für ein aus¹ unserem eigenen Unterrichtsgebiete erwachsenes Lehrbuch. Als solches dürfen wir, wie es scheint, ein Werk von Cl. Schäfer betrachten, das neuerdings unter dem Titel erschienen ist: Schäfer, Clemens. — „Einführung in die theoretische Physik.“ Zwei Bände. Erster Band: „Mechanik materieller Punkte, Mechanik starrer Körper und Mechanik der Kontinua (Elastizität und Hydrodynamik).“ XII + 925 S. Veit & Co., Leipzig, 1914.

Man kann sagen, dass es in bester Weise die Helmholtzsche Unterrichtstradition ergänzt und erneuert. Natürlich erscheint die Mechanik jetzt in modernem Gewand der Vektorrechnung, ohne dass darum die Koordinatendarstellung, die zum Studium der Literatur erforderlich bleibt, vernachlässigt wird. Mustergültig ist die Art, wie die Begriffe Tensor, Tensorhipel, lineare Vektorfunktion in die Lehre von den Trägheitsmomenten und in die Mechanik der Kontinua eingearbeitet werden. Bei der vollen Durchsichtigkeit, die das umfangreiche und mit so grosser Liebe und Sorgfalt angeführte Werk für alle prinzipiellen Fragen der Mechanik gewährt, wäre es wünschenswert, dass bei manchen, ihrem wahren Wesen nach schwieriger aufzufassenden mathematischen Methoden auf bestimmte Quellen verwiesen würde; denn nur so kann sich der Physiker ein gleich vollkommenes, abschliessendes Verständnis z. B. für die Methode des Légrangeschen unbestimmten Multiplikators verschaffen, wie es ihm der Verf. etwa für die Trägheitsmomente bietet. Aus den hohen, weiten Säulenhallen der allgemeinen Dynamik führt hier und da eine Treppe in das Erdgeschoss, wo wir die elementaren Sätze der Statik starrer Körper, das Archimedische Prinzip, das Torricellische Theorem, als einfache Grenzfälle wiederfinden, die dem Anfänger die Kontrolle der allgemeinen Sätze an längst Bekanntem geben. Auch der Gesichtspunkt historischer Würdigung findet in diesem dogmatischen Lehrgebäude gelegentlich seine Stätte. So wird die Auffassung der Alten, nach der ein bewegter Körper von sich aus zur Ruhe kommt, als die vom Standpunkt der reinen Erfahrung aus natürlichere bezeichnet.

Im einzelnen scheidet der Verf. in jedem Hauptgebiet streng zwischen Kinematik und Dynamik. Dadurch wird der Vorteil erreicht, dass in den Bewegungsgleichungen die von Bewegungszustande abhängigen Summanden deutlich von den äusseren Kräften unterschieden werden. Neben die d'Alembertsche Trägheitskraft treten als Grössen der ersten Art die Zentrifugalkraft und die Corioliskraft. Dynamische Probleme, wie die Rotation der

Flüssigkeiten, lassen sich leicht auf statische zurückführen. In der Mechanik der Kontinua stehen dann zwischen den äusseren Massenkräften nebst Drucken und den kinematischen Deformationen die inneren Spannungen. Das Verständnis des Zusammenhangs dieser drei Arten von Grössen, das auch später für die Elektrodynamik unentbehrlich ist, wird durch die angedeutete, schon in der Dynamik starrer Körper kräftig durchgeführte Systematik gewährleistet.

Die Grundlage der Dynamik bilden die beiden Impulssätze. Demgemäss wird die Analogie von Masse und Trägheitsmoment als dynamische Materialkonstanten stark hervorgehoben. Hoffentlich gelingt es dadurch, die Studierenden endlich dahin zu bringen, dass sie einen Drehimpuls nicht mehr für merkwürdiger halten als einen translatorischen Impuls oder eine Bewegungsgrösse. Erst dann wird die Poinso'sche Einteilung in Kräfte und Kräftepaare voll ausgenutzt werden können. Die Definition: „Der Drehimpuls ist derjenige Drehstoss, welcher das System aus dem Zustand der Ruhe heraus in seinen augenblicklichen Geschwindigkeitszustand überführt“, ist zwar anschaulich, erklärt aber den dynamischen Stoss durch den kinematischen Impuls und verwischt dadurch etwas die didaktisch so wichtige Unterscheidung dieser beiden Arten von Grössen. Das d'Alembertsche Prinzip wird von den Impulssätzen reinlich abgehoben, indem darin die dynamisch selbständige Voraussetzung konstatiert wird, dass die virtuelle Arbeit der Zwangskräfte verschwindet. Von der speziellen Dynamik starrer Körper sei die Behandlung der Kraftwirkungen hervorgehoben, die bewegte Körper auf einer Wageschale ausüben. Dass dies in ein Lehrbuch der Mechanik gehört, beweist die Fassungslosigkeit, mit der die meisten ausstudierten Physiker der Vexierfrage gegenüberstehen, was wohl eine Fliege in einem geschlossenen Gefäss wiegt.

Die Mechanik der Kontinua erhält ihr eigentümliches Gepräge durch die Zusammenfassung der Elastizität fester Körper und der Hydrodynamik. Die ungeheure Mannigfaltigkeit der Erscheinungen bedingt, dass hier der spezielle Teil den allgemeinen an Umfang bei weitem überwiegt. Sieht man die Aufgabe der Kontinuitätsmechanik darin, die allgemeinsten veränderlichen Zustände anzugeben, die sich in einem sowohl Zug- wie Schubspannungen unterworfenen, begrenzten Medium abspielen, so bestimmen sich die einzelnen Spezialgebiete durch den Verzicht auf das eine oder andere der genannten Prädikate des Mediums. Verf. beginnt mit dem elastischen Gleichgewicht fester Körper, wo also die Veränderlichkeit des Zustandes wegfällt; der Abschnitt gipfelt in der experimentellen Bestimmung der beiden elastischen Konstanten des isotropen Körpers. Dann folgt die Bewegung in einem unendlich ausgedehnten Medium, also Wellen; hier ist zeitliche Veränderlichkeit vorhanden, aber man braucht anderseits nicht die räumlichen Grenzbedingungen zu berücksichtigen. Bei den Schwingungen der Stäbe und Platten trifft zeitliche Veränderlichkeit und räumliche Begrenzung zusammen, und die erforderlichen mathematischen Mittel, unter anderem Integralgleichungen, sind dementsprechend sehr erheblich. Bei den Schwingungen von Saiten und Membranen liegt die Vereinfachung des allgemeinen Problems in der Beschränkung auf ein bis zwei Dimensionen; doch fällt dieser Abschnitt aus dem Rahmen der Mechanik der Kontinua überhaupt heraus, weil Verf. die Saiten und Membranen als Systeme diskreter Massenpunkte behandelt. Bei der Bedeutung, die den atomistischen Theorien der Materie heute zukommt, ist es natürlich wünschenswert, zu zeigen, dass auch die elastisch-hydrodynamischen Erscheinungen eine Behandlung von diesem Standpunkt aus gestatten. Mit den Schwingungen der Stäbe und Platten hat das elastische

Problem den Höhepunkt der Allgemeinheit erreicht, und der nächste Abschnitt „Gleichgewicht und kleine Schwingungen von Flüssigkeiten“ bringt in dem Verzicht auf die Schubspannungen neuerdings eine Vereinfachung. Veränderlichkeit des Zustandes und Begrenzung bleiben erhalten. So wird hier z. B. die Bewegung eines starren Körpers in einer ruhenden Flüssigkeit behandelt.

Könnte es so scheinen, als sei die Hydrodynamik gegenüber der Elastizität das einfachere Erscheinungsgebiet, so lehrt doch schon der nächste Abschnitt „Wirbelfreie Bewegung einer Flüssigkeit“, dass sie ihrerseits eine Eigentümlichkeit besitzt, die den Fortfall der Schubspannungen reichlich aufwiegt. Es ist der Umstand, dass die Deformationen der Flüssigkeiten nicht als klein angesehen werden dürfen. Das führt zunächst die zweifache Form der Grundgleichungen der Hydrodynamik, die von Euler und Lagrange, herbei, die auf der Notwendigkeit beruht, die Vorgänge an einem bestimmten Raumpunkt von der Geschichte eines individuellen Massenteilchens zu unterscheiden. Weiter wächst sich die elementare Rotation der elastischen Körper zu dem gewaltigen und komplizierten Gebiet der Wirbelbewegung aus. Beachtet man nun noch die bei den wirklichen Flüssigkeiten vorhandene Reibung, so kommen auch die Schubspannungen wieder herein, wenn auch jetzt nicht mehr als Funktionen der Deformationen, sondern der Geschwindigkeiten. Damit verlässt man das Gebiet der reinen Mechanik, und es treten Erscheinungen auf, deren Bedeutung in die allgemeine Physik hinausweist. Die Entstehung von Wirbeln durch Reibung ist bereits ein energieverwendender Prozess, der die Überführung geordneter in ungeordnete Molekularbewegung anbahnt. Auch solange man noch nicht aus der reinen Mechanik hinaustritt, fehlt es nicht an wichtigen Hinweisen, dann aber mehr formaler Natur, auf andere Gebiete der Physik. Das Doppelpendel gibt Gelegenheit, auf gekoppelte elektrische Schwingungen hinzuweisen; die Wirbelbewegung wird mit Ausblicken auf die Faraday-Maxwellsche Elektrodynamik verbunden.

Nach zwei Richtungen lässt sich Verf. auf Spezialausführungen ein, die den Rahmen einer Einführung überschreiten, bei den Schwingungen und bei den Integralgleichungen. In beiden Fällen ist dies durch den Charakter seiner eigenen wissenschaftlichen Arbeit bedingt. Während die Integralgleichungen vorläufig wohl nur von speziellen Interessenten, wenigstens unter den Physikern, gewürdigt werden können, ist das Problem der kleinen Schwingungen eines Systems diskreter Massenpunkte namentlich durch die Arbeiten von Debye sowie von Born und v. Kármán zur Quantentheorie sehr stark in den Vordergrund des Interesses gerückt; eine Einführung in dieses Schwingungsproblem ist daher sehr zu begrüßen. Auch lässt das Zweikörperproblem, auf das sich z. B. in Helmholtz' Vorlesungen über Dynamik die Anwendung der Theorie eines Systems von Massenpunkten beschränkt, den Einfluss einer Mehrheit von materiellen Punkten nicht genügend deutlich hervortreten. Dadurch kommt namentlich mancher physikalische Chemiker, der seine Mechanik diesem klassischen Buche verdankt, in Wahrheit niemals über die Kenntnis der Dynamik des einzelnen Massenpunktes hinaus. Auch die Erweiterung der Schwingungen eines einzelnen Punktes über die reine Sinusschwingung hinaus, die für die Theorie der Kombinationsstöne eingeführt wird, ist von aktuellem Interesse für die Quantentheorie.

Wenn die heranwachsende Physikergeneration die Mechanik nach Inhalt und Systematik so aufnehmen könnte, wie sie hier geboten wird, so würde das für ihre Ausbildung viel bedeuten. Es ist zu hoffen, dass auch mancher heutige Physiker seine Kenntnisse in dieser grundlegenden Disziplin an der Hand dieses prächtigen Werkes erweitert und vertieft.

Mechanik und Akustik.

1. Januar bis 31. Dezember 1914.

Von

Karl Lichtenecker.

Relativitätstheorie.

Das Relativitätsprinzip fusst auf der bisher experimentell bestehenden Unmöglichkeit, eine fortschreitende Bewegung relativ zum „Lichtäther“, d. h. zu dem die Lichtausbreitung vermittelnden Mechanismus festzustellen. Alle uns zur Verfügung stehenden Geschwindigkeiten einschliesslich der Bahngeschwindigkeit der Erde bei ihrer Bewegung um die Sonne sind im Verhältnis zur Lichtgeschwindigkeit ausserordentlich gering (höchstens $1 : 10000$); der Zuwachs — bzw. die Abnahme — der beobachteten Fortpflanzungsgeschwindigkeiten bei einer Bewegung in der Strahlrichtung — bzw. in der entgegengesetzten Richtung — musste also von vornherein unterhalb $\frac{1}{10000}$ des gemessenen Wertes liegen. Nun hat aber schon Maxwell erkannt, dass zur Feststellung eines solchen Effektes Beobachtungen an zwei verschiedenen Stellen notwendig sind. Bei Beobachtung an bloss einer Stelle eines „bewegten“ Körpers dagegen können nur Effekte höherer Ordnung (also höchstens $1 : 100000000$) auftreten. Eine solche Anordnung, die sich die Bewegung der Erde um die Sonne zunutze macht, hat bekanntlich Michelson angegeben. Der vom Standpunkt der Äthertheorie zu erwartende kleine, aber die Grösse der bekannten Fehlerquellen überschreitende Effekt blieb aus und dies gab den Anstoss zur Preisgabe des Äthers (Relativitätstheorie, Antiäthertheorie).

Es ist daher ausserordentlich bemerkenswert, dass am Ende des vorigen Jahres Sagnac eine Anordnung angegeben und experimentell verifiziert hat, bei welcher trotz Beobachtung an bloss einem Orte Unterschiede in der Lichtfortpflanzung von der ersten Ordnung auftreten*) (G. Sagnac, C. R., 157, 708, 27. Oktober 1913; ebenda, 1410, 22. Dezember 1913). Die Anordnung ist ebenso einfach als originell. Zwei Lichtstrahlen treten in einem Punkte *O* in einen spiegelnden Hohlkreis ein und kommen, nachdem sie irgendein regelmässiges Vieleck, das dem spiegelnden Kreis eingeschrieben ist, und zwar in entgegengesetzten Umlaufsrichtungen durchlaufen haben, im Punkte *O* miteinander zur Interferenz. Die ganze Anordnung (Lichtquelle samt Kreisspiegel) lässt sich in Drehung versetzen.

Sagnac folgert nun so: Gibt es einen gegenüber dem rotierenden System ruhenden Äther, so sind die zu erwartenden Erscheinungen offenbar dieselben, als ob das System ruhte, und der Äther mit der gleichen, aber entgegengesetzten Winkelgeschwindigkeit in ihm sich drehte (Vent relativ d'éther).

*) Allerdings hat schon Michelson eine in der Idee verwandte Anordnung vorgeschlagen, aber nicht zur Ausführung gebracht.

Dann aber erfolgt der gesamte Lichtweg des einen Strahles im selben Sinn wie die relative Ätherbewegung, der gesamte Lichtweg des anderen Strahles der Ätherbewegung entgegen; ersterer wird mitgerissen, letzterer zurückgehalten und das Interferenzstreifenbild, das die Anordnung vor Einleitung der Rotation zeigte, muss sich verschieben. Dadurch, dass man den Rotationssinn des Apparates umkehrt, vertauschen die beiden Strahlen ihre Rollen und eine Verschiebung der Interferenzstreifen nach der entgegengesetzten Seite tritt ein. Der Versuch ergab tatsächlich nach Art und Grösse den nach obiger Überlegung zu erwartenden Effekt; Sagnac hält damit die Existenz des Äthers für erwiesen.

H. Witte (Verh. d. D. phys. Ges., p. 142—150, 1914) weist demgegenüber darauf hin, dass der beobachtete Effekt auch vom Standpunkte der Relativitätstheorie zu erwarten ist und somit nicht als experimentum crucis gegen dieselbe angesprochen werden dürfe; dies liegt im wesentlichen darin begründet, dass die Versuchsanordnung eben mit einer Rotation und nicht mit einer blossen Translation einhergeht. Dagegen ist Verf. der Ansicht, dass sich Sagnacs Versuch sehr wohl als experimentum crucis heranziehen lasse bezüglich der Frage „Emissions-“ oder „Nichtemissions“-Theorie, und zwar gegen alle Emissionstheorien*). Wie man aber ohne Äther und ohne Emission zur Ausbreitung von Lichtvorgängen gelangen soll, erscheint dunkel.

Eine Kritik der Grundlagen des sogenannten „älteren“ Relativitätsprinzips liefert E. Budde (Verh. d. D. phys. Ges., p. 586—613, 1914). Auf Grund der in den Voraussetzungen enthaltenen Festsetzungen über die Längen- und Zeitmessung kommt er zu dem Schlusse:

Entweder es existiert keine echte Lorentz-Transformation, dann hat das Einsteinsche Postulat keinen physikalischen Inhalt, oder es existiert die physische Lorentz-Transformation, dann bildet sie den Inhalt des Einsteinschen Postulats und reicht für sich allein zur Erklärung der Versuche aus, die man zurzeit als erfahrungsmässige Begründung des Relativitätsprinzips ansieht. In beiden Fällen lässt sich ein ausgezeichnetes Koordinatensystem angeben; im ersten ist es gekennzeichnet durch den Mangel einer bevorzugten Richtung, im zweiten Falle dadurch, dass in ihm die Körper maximale Abmessungen haben. Für die gegebenen Herleitungen ist es gleichgültig, ob man das die Wirkungen Vermittelnde, in dem das ausgezeichnete System ruht, „Äther“ oder „elektromagnetisches Feld“ nennt.

In zwei Arbeiten (Verh. d. D. phys. Ges., p. 569—576, 1914 und ebenda, p. 636—639, 1914) tritt R. Hiecke dafür ein, die Wege weiter zu verfolgen, welche Aussicht bieten, die bekannten Versuche von Fizeau, Michelson und Kaufmann ohne Zerstörung des klassischen Raumzeitbegriffes zu erklären. In dem ersten der beiden Aufsätze wird gezeigt, dass der Unterschied zwischen transversaler und longitudinaler Masse auch dann auftritt, wenn bei der Bewegung Mitführung von Masse aus dem umgebenden Mittel stattfindet. Der zweite Aufsatz unternimmt es, darzutun, dass eine solche Mitführungshypothese auch in den übrigen Belangen der Dynamik des bewegten Massenpunktes das Relativitätsprinzip zu ersetzen imstande sei. Bemerkenswert erscheint dem Ref., dass die in Rede stehende Auf-

*) Vgl. hierzu auch einen späteren Aufsatz dess. Verfassers (Verh. d. D. phys. Ges., 1914. S. 755—757).

fassung Überlichtgeschwindigkeiten nicht als unmöglich ausschliesst, wofür auch sonst Analogien fehlen, wie dies z. B. die Überschallgeschwindigkeit bei Ausströmungsversuchen mit Gasen zeigt.

In der Arbeit „Relativitätsprinzip und beschleunigte Bewegung“ von Fr. Kottler (Ann. d. Phys., Bd. 44, p. 701—748, 1914) wird der Versuch gemacht, die Lorentz-Transformationen auf beschleunigte Bewegungen zu übertragen. Ein Beobachter, der an einer solchen beschleunigten Bewegung teilnimmt, möge in den Stand gesetzt sein, sich selbst in Ruhe vorzustellen und Gegenständen, die nicht an der Bewegung teilnehmen, scheinbare Beschleunigungen zuzuschreiben.

Wenn der Beobachter nicht an den Veränderungen der Ruhegestalt des Körpers, auf dem er sich befindet, seine Bewegung erkennen soll, so muss sich dieser wie ein Bornscher starrer Körper (zweiter Art) bewegen. Die vom Verf. behandelten beschleunigten Bewegungen sind die relativistischen Verallgemeinerungen des freien Falles, der gleichförmigen Rotation und deren Kombinationen.

Als das gewünschte mitbewegte System ergibt sich das begleitende Vierkant der Weltlinie des Beobachters. In ihm sind die Maxwell'schen elektrodynamischen Grundgleichungen invariant. Hieraus wird geschlossen, dass, wenn auf dem Bezugskörper einmal Kräftegleichgewicht eingetreten ist, dieses während der ganzen Bewegung aufrecht erhalten bleibt.

Auf Grund der eingeföhrten Verallgemeinerung der Lorentz-Transformationen wird am Beispiel der gleichförmigen Rotation, die zu den oben angeführten Bewegungen gehört, gezeigt, dass sich das Bezugssystem von einem mitbewegten System der klassischen Mechanik ebenso wie für die gleichförmige Translation nur um Grössen zweiter Ordnung $\left(\frac{v^2}{c^2}\right)$ unter-

scheidet, weshalb Rotationseffekte erster Ordnung wie der Sagnac'sche (siehe weiter oben), zu einer Entscheidung für oder gegen das Relativitätsprinzip sich nicht heranziehen lassen. Für die Lichtgeschwindigkeit erhält Verf. das Ergebnis, dass sie dem beschleunigt bewegten Beobachter wohl innerhalb seiner unmittelbaren, nicht aber seiner weiteren Umgebung als Konstante erscheint. In einem Anhang wird der Zusammenhang der Weltlinie Minkowskis mit dem Hamilton'schen Geschwindigkeitshodographen besprochen.

In einer späteren Arbeit untersucht derselbe Verf. (Ann. d. Phys., Bd. 45, p. 481—516, 1914) auf Grund der von ihm aufgestellten Verallgemeinerung der Lorentz-Transformation ein in Hyperbelbewegung fallendes Bezugssystem. Es ergaben sich drei mögliche Auffassungen des Beobachters:

1. Nimmt er ungekrümmte Lichtstrahlen an (die Abweichung von der geraden Linie ist klein von zweiter Ordnung), so sieht er exakt die Fallvorgänge, wie wir sie auf der Erde haben, insbesondere scheint die Wurfbahn als Galileische Parabel.

2. Ist er zur Kenntnis der Krümmung der Lichtstrahlen gelangt, so erkennt er, dass in seiner Welt andere Naturgesetze als die gewöhnlich angenommenen herrschen. Unter Aufgabe des Fermat'schen Prinzips vom Minimum der Lichtwegzeit und des Galileischen Trägheitsgesetzes ergibt sich die Wurfbahn als parabelartige Ellipse.

3. Legt er schliesslich die Lichtstrahlen als gerade Linien seinen Messungen zugrunde, so lässt sich der Fermat'sche und der Galileische Träg-

heitssatz aufrecht erhalten, die Raumgeometrie ist aber keine euklidische mehr, sondern eine hyperbolische.

Gravitation.

Gunnar Nordström leitet (Ann. d. Phys., Bd. 43, p. 1101—1110, 1914) die Gesetze für die Fall- und Planetenbewegungen ab für die neuere, auf Grund des Einsteinschen Äquivalenzsatzes modifizierte Relativitätstheorie. Für die Wurfbewegung in einem homogenen, zur Z-Achse parallelen Gravitationsfeld erhält der Verf.

$$z = \frac{c^2}{g_0 F} \left\{ 1 - \cos \frac{g_0 F}{c} \sqrt{1 - q_0^2} \cdot t \right\}$$

Diese Gleichung im Verein mit v_x und $v_y = \text{konst.}$, kennzeichnen die Wurfbahn eines Körpers im homogenen Schwerefeld als Sinuslinie. Dieses befremdende Ergebnis findet seine Aufhellung dadurch, dass nur ein kleiner Teil einer Schwingung wirklich in Betracht kommt. Durch Reihenentwicklung zeigt der Verf., dass das oben angeführte Bewegungsgesetz für mässige Geschwindigkeiten in das Fallgesetz der klassischen Mechanik übergeht. Man erhält

$$z = \frac{1}{2!} g_0 F (1 - q_0^2) t^2 - \frac{1}{4!} \frac{(g_0 F)^3}{c^2} (1 - q_0^2)^2 \cdot t^4 + \dots$$

wobei $g_0 F$ die gewöhnliche Fallbeschleunigung ist. Für mässige Werte von t verschwinden die übrigen Glieder im Verhältnis zum ersten und wenn $1 - q_0^2 = 1$ gesetzt wird, erhält man die Fallgleichung der klassischen Mechanik.

Als Bahnkurve der Planetenbahn um einen verhältnismässig grossen Zentralkörper erhält Nordström

$$r = \frac{2 r_1 r_2}{r_1 + r_2 + (r_1 - r_2) \cos \vartheta \sqrt{A r_1 r_2}}$$

wobei $A r_1 r_2 = 1 + \delta$. Für $\delta = 0$ erhielte man eine Ellipse mit dem Brennpunkt im Schwerezentrum. Die gefundene Bahnkurve setzt sich somit zusammen aus obiger Ellipse und einer gleichförmigen Drehung derselben im rückläufigen Sinne, wobei jedoch in allen der Wirklichkeit entsprechenden Fällen δ unmerklich klein ist. Die Ergebnisse auf Grund der neueren Relativitätstheorie stehen somit ebenso mit der Erfahrung in Einklang, wie die entsprechenden Ergebnisse des gleichen Verf. auf Grund der älteren Theorie, doch nehmen die Gesetze eine einfachere und harmonischere Gestalt an.

A. Einstein und A. D. Fokker zeigen (Ann. d. Phys., Bd. 44, p. 321 bis 329, 1914), dass man bei Zugrundelegung des Prinzips von der Konstanz der Lichtgeschwindigkeit durch rein formale Erwägungen, d. h. ohne Zuhilfenahme weiterer physikalischer Hypothesen zur Nordströmschen Gravitationstheorie gelangen kann, und zwar mit Hilfe des absoluten Differentialkalküls. Die Verf. glauben deshalb der Nordströmschen Theorie allen anderen Gravitationstheorien gegenüber, die am Prinzip der Konstanz der Lichtgeschwindigkeit festhalten, den Vorzug geben zu müssen, um so mehr, als diese Theorie dem Satz von der Äquivalenz der trägen und schweren Masse streng Genüge leistet.

Der im Jahre 1913 von A. Einstein in Gemeinschaft mit M. Grossmann veröffentlichte „Entwurf einer verallgemeinerten Relativitätstheorie und einer Theorie der Gravitation“ hat zu Einwendungen und Auseinandersetzungen geführt, die noch nicht als geklärt bezeichnet werden können.

G. Mie kommt in seinen „Bemerkungen zu der Einsteinschen Gravitationstheorie“ zu folgenden Feststellungen (Phys. ZS., Bd. XV, p. 115—122, 169—176, 1914):

1. Die — von Einstein aus seiner Theorie gefolgerte — Identität von schwerer und träger Masse ist auch in einer Theorie, in der Gravitationspotential und Dichte der schweren Masse vierdimensionale Tensoren sind, unmöglich.

2. Die Identität der trägen und der schweren Materie für abgeschlossene Systeme — auf welche Einstein sein ursprünglich allgemeines Prinzip eingeschränkt habe — folgen nicht aus den Hauptannahmen der Einsteinschen Theorie, sondern aus zusätzlichen Nebenannahmen, insbesondere

$$H_e = T_{11}^e + T_{22}^e + T_{33}^e + T_{44}^e \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (41)$$

und

$$H_g = \frac{1}{2} \Sigma g_{\mu\nu} \cdot k_{\mu\nu} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (30)$$

3. Gerade diese beiden Nebenannahmen werden als miteinander in Widerspruch stehend erwiesen.

Demgegenüber legt Einstein (Phys. ZS., Bd. XV, p. 176—180, 1914) dar:

1. Die „ältere“ Relativitätstheorie ruht auf der Voraussetzung, dass

$$ds^2 = \Sigma dx^2 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

im vierdimensionalen Raumzeitsystem eine Invariante ist gegenüber allen linearen, rechtwinkligen Transformationen. Diese Voraussetzung stammt aus dem Prinzip von der Konstanz der Lichtgeschwindigkeit.

Einsteins „neuere“ Relativitätstheorie, die dieses Prinzip fallen lässt, bestehe darin, die Folgerungen aus der verallgemeinerten Invarianz

$$ds^2 = \Sigma g_{\mu\nu} dx_\mu dx_\nu \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1a)$$

wobei die $g_{\mu\nu}$ Funktionen der x darstellen, zu untersuchen. Das läuft darauf hinaus, auf die Invarianz (1a) eine Kovariantentheorie zu begründen, analog wie es Minkowski für die Invarianz (1) getan hat. Soweit ist die Problemstellung rein mathematisch. Man sieht unmittelbar, dass, wenn

$$g_{\mu\nu} = \text{konst.}$$

gilt für alle Werte $\mu\nu$, die „neuere“ Relativitätstheorie in die „ältere“ übergeht.

2. Der Invarianz (1a) wird nun eine physikalische Bedeutung dadurch unterlegt, dass die $g_{\mu\nu}$ als Komponenten des Gravitationsfeldes für ein ganz beliebig gewähltes Bezugssystem aufgefasst werden. Ausserdem wird angenommen, dass die freie Bewegung eines Punktes unabhängig von der Wahl des Bezugssystems darstellbar ist durch die Hamiltonsche Gleichung

$$\delta \left(\int ds \right) = 0 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

3. Insbesondere erscheine es als Aufgabe einer Gravitationstheorie, den Zusammenhang zwischen Gravitation und Energie darzustellen, also die $g_{\mu\nu}$ durch die $T_{\sigma\nu}$ auszu drücken. Einstein stellt fest, dass es ihm und M. Grossmann nicht gelungen ist, diesen Zusammenhang in allgemein kovarianter Form darzustellen, sondern nur unter Beschränkung in der Wahl des Bezugssystems und diskutiert die Tragweite dieser Tatsache.

4. Die vorstehend dargelegten Folgerungen Mies werden als nicht zutreffend bezeichnet, da sie auf den kovariantentheoretischen Forderungen der Invarianz (1), die in der neueren Theorie ausdrücklich aufgegeben ist, aufgebaut seien; eine Darlegung dieser Feststellung im einzelnen wird jedoch nicht gegeben.

A. Einstein hat seinerzeit (Ann. d. Phys., Bd. 35, p. 898, 1911) zwei Effekte aus seiner Theorie hergeleitet, die einer experimentellen Prüfung zugänglich sind. Es ist dies:

1. Die Ablenkung des Lichtes aus der geraden Bahn beim Durchgang durch ein Schwerefeld.

2. Eine Verschiebung der Spektrallinien gegen das rote Ende durch das Schwerefeld. Der zweite der beiden Effekte bildet auch eine Forderung der Nordströmschen Gravitationstheorie. E. Freundlich zeigt nun (Phys. ZS., Bd. XV, p. 369—371, 1914) unter Benutzung des Beobachtungsmaterials von J. Evershed, Direktor des Kodaikanal Observatory, dass die beobachteten Verschiebungen gegen das rote Ende des Spektrums eine nicht bloss qualitative, sondern auch eine bemerkenswert gute quantitative Übereinstimmung mit den durch die Einsteinsche Theorie geforderten Werten aufweisen.

In zwei weiteren Aufsätzen (Phys. ZS., Bd. XV, p. 375—380, 504—506, 1914) baut G. Nordström seine Gravitationstheorie weiter aus. In der ersten Abhandlung verteidigt er sie gegen ein Bedenken Mies, betreffend die Geltung des Energieprinzips; in der zweiten entwickelt er die Möglichkeit, das elektromagnetische und das Schwerefeld einheitlich zu behandeln, wenn man die vierdimensionale Raumzeitwelt als eine durch eine fünfdimensionale Mannigfaltigkeit gelegte Fläche auffasst.

Mechanik der tropfbar flüssigen Körper.

A. Pockels veröffentlicht (Phys. ZS., Bd. XV, p. 39—46, 1914) bereits vor Jahren angestellte, aber bisher nicht veröffentlichte Versuche über „Randwinkel und Ausbreitung von Flüssigkeiten auf festen Körpern“. Die Hauptschwierigkeit solcher Messungen liegt in der Herstellung vollkommen reiner Oberflächen. Verf. suchte letztere durch Erhitzen von Glas und Platin in einer Weingeistflamme zu erzielen und benutzte als Kriterium der Reinheit Eintauchen des gereinigten Körpers in eine frisch gebildete Wasseroberfläche, die mit Bärlappsamen oder Kohlepulver bestreut ist. Ist der eingetauchte Körper im geringsten verunreinigt, so bildet sich um den Körper ein staubfreier Kreis, was Verf. der Lösung der verunreinigenden Substanz im Wasser zuschreibt. Bringt man auf eine in obiger Weise als „rein“ befundene Fläche einen Tropfen der zu untersuchenden Flüssigkeit, so bildet sich entweder ein Randwinkel aus oder die Flüssigkeit „benetzt“ den festen Körper. Die Hauptergebnisse der Untersuchung sind:

Wasser benetzt Eis, Glas, Metalle, lösliche Salze, schliesslich die meisten unorganischen Stoffe; bildet dagegen Randwinkel an Kohle, festem Benzol, Fetten, Harzen und vielen anderen organischen Körpern.

Ölsäure bildet Randwinkel an Eis, Glas Platin.

Benzol benetzt Kohle, Kupfer, bildet Randwinkel mit Glas, Zink, Platin.

Äthyläther benetzt Eis, Kohle; bildet Randwinkel an Glas, Platin.

Alkohol benetzt Eis, Glas, Platin, Zink, Kupfer, Kohle.

„Über Randwinkel und Schwimmvermögen“ arbeitet S. Valentiner (Phys. ZS., Bd. XV, p. 425—430, 1914). Die Erfahrung, dass Körner gewisser Stoffe, wie Bleiglanz oder Zinkblende, auf dem Wasser schwimmen, während gleich grosse Körner von Grauwacke oder Tonschiefer dies nicht tun, wird häufig mit gutem Erfolge zur Trennung

von Erz und Gestein benutzt. Verf. zeigt experimentell und rechnerisch, dass die Wahrscheinlichkeit des Schwimmens kleiner Körper um so grösser ist, je grösser die Winkeldifferenz $\vartheta - \tau$ zwischen dem Randwinkel ϑ des Körpers gegen Wasser und zwischen τ ist, nämlich jenem Winkel, den die Tangentialebene an die Wasseroberfläche in einem Randpunkt mit der Horizontalebene einschliesst.

A. Ursprung (Ber., p. 388—400, 1913) gelang es, eine Anordnung anzugeben, mit der man imstande ist, Flüssigkeitssäulen durch Kohäsion weit über die vom Luftdrucke getragene Höhe zu heben. Durch eine sogenannte Filterkerze, die vorher ganz mit luftfreiem Wasser gefüllt wurde, verdunstet das Wasser allmählich hindurch und Quecksilber wird dafür nachgesaugt bis auf 80 cm über Barometerhöhe. Die Anordnung, die sich dem Saftsteigen in Pflanzen möglichst eng anschliessen soll, ist geeignet, Licht auf den Mechanismus dieses Naturvorganges zu werfen.

Eine Methode zum Studium und zur Demonstration von Strömungen im Innern einer Flüssigkeit gibt J. Zenneck an (Ber., p. 695—699, 1914). Sie beruht darauf, dass die sonst verwendeten diffus reflektierenden, in der Flüssigkeit suspendierten Körperchen, wie Sägespäne und dergleichen durch Kugeln mit total reflektierender Oberfläche, nämlich durch ausserordentlich kleine Gasblasen, wie sie sich durch Elektrolyse an geeigneten Elektroden (z. B. Kohle) leicht herstellen lassen, ersetzt werden.

Mechanik der gasförmigen Körper.

Die Ausströmung von Gasen bei hohen Anfangsdrucken (I. Teil, Ann. d. Phys., Bd. 43, p. 1186—1205, 1914) wurde von C. Cranz und Br. Glatzel*) an den aus Handfeuerwaffen austretenden Pulvergasen untersucht. Die Untersuchung der Geschwindigkeit, an einzelnen Stellen erfolgte so, dass eine Spitze in den Weg des ausströmenden Gasstroms gestellt wurde. Ist die Strömungsgeschwindigkeit v grösser als die Schallfortpflanzungsgeschwindigkeit c , so bilden sich an der ruhenden Spitze ganz ebenso wie an einem im Fluge befindlichen Geschoss Macksche Kopfwellen aus, aus deren Öffnungswinkel α sich die Gasgeschwindigkeit unmittelbar nach dem Gesetz $\sin \frac{\alpha}{2} = \frac{c}{v}$ ergibt.

Die Viscosität einiger Gase und ihre Temperaturabhängigkeit bei tiefen Temperaturen untersuchte H. Vogel (Ann. d. Phys., Bd. 43, p. 1235—1272, 1914). Es handelte sich darum, die interessante Beziehung der inneren Reibung zur spezifischen Wärme genauer zu untersuchen, die schon von den Begründern der kinetischen Gastheorie erkannt und durch

$$\alpha = K \cdot c_v \eta$$

ausgedrückt wurde, wo α die Wärmeleitfähigkeit, c_v die spezifische Wärme bei konstantem Volumen, η der Koeffizient der inneren Reibung und K eine Konstante ist. K erwies sich jedoch später als variabel. Es wurde eine Methode zur Messung der inneren Gasreibung bei tiefen Temperaturen bei H_e und H_2 bis herab zu $21^\circ C$. absolut im idealen Gaszustand ausgearbeitet, die im wesentlichen eine Abänderung der Coulomb-Maxwellschen Schwingungsmethode aus dem Dämpfungsdekrement einer schwingenden Glasplatte

*) Gefallen.

darstellt. Als wahrscheinlichster Normalwert der inneren Reibung von Luft bei 273,1 ° C. hat $\eta_0 = 1720 \cdot 10^{-7}$ zu gelten. Durch Umformung der Lothar Meyerschen Beziehung wurde eine angenäherte Formel zur Berechnung der Reibung bei jeder Temperatur aus Molekularvolum, Molekulargewicht und Siedetemperatur aufgestellt.

K. W. F. Kohlrausch (Ann. d. Phys., Bd. 44, p. 297—320, 1914) untersucht das Verhalten strömender Luft in nichtkapillaren Glasröhren, und zwar sowohl hinsichtlich des Zusammenhanges zwischen Druck und Fördermenge, als auch hinsichtlich der Geschwindigkeitsverteilung. Das mitgeteilte Zahlenmaterial ist für Untersuchungen, die mit ionisierter, durch Röhren gesaugter Luft arbeiten, von Bedeutung. Die Arbeit liefert ausserdem ein einfaches und klares Charakteristikum für die beiden Arten der Strömung, die lamellare und die turbulente. Während des ersteren Zustandes variiert bei Drucksteigerung der Geschwindigkeitszuwachs von der Achse gegen die Rohrwand hin; überschreitet jedoch die Geschwindigkeit den Reynoldsschen kritischen Wert $c' = \frac{\pi \eta}{\rho a}$ so ändert sich die in diesem Augenblick vorhandene Poiseuillesche Geschwindigkeitsverteilung nicht mehr; der Geschwindigkeitszuwachs wird von dem Abstände r des betrachteten Teilchens von der Rohrachse unabhängig.

Akustik.

Eine von J. Tuma angegebene Methode zur Messung des Momentanwertes von Rotationsgeschwindigkeiten verwendet O. Grögor zur „Messung der Elastizitätskonstanten aus den Tonhöhen einfacher und zusammengesetzter Stäbe“ (Phys. ZS., Bd. XV, p. 788—793, 1914) mit bisher wohl kaum übertroffener Genauigkeit.

Ausgehend von der Tatsache, dass Sauerstoff, insbesondere, wenn er durch Wasserzersetzung bereitet ist oder längere Zeit über Phosphor-pentoxyd gestanden hat, einen abnorm hohen Wert für das Verhältnis der spezifischen Wärmen $\kappa = 1,43$ bis 1,45 liefert, untersuchte W. Küpper den „Einfluss von Röntgen-, ultraviolett, Bequerelstrahlen und des elektrischen Wechselfeldes auf die Schallgeschwindigkeit in Gasen“, und findet eine beträchtliche Steigerung (bis 1½ %) der Schallgeschwindigkeit und daraus eine Steigerung des Wertes von κ (um etwa 2½ %, nicht 10 %, wie es irrtümlich in der „Zusammenfassung“ heisst) bei Bestrahlung mit Röntgenstrahlen. Bei Bestrahlung mit dem ultravioletten Licht der Quarzlampe war die Wirkung (infolge von Bildung von O_3) entgegengesetzt; die radioaktive Strahlung von 3 mg Radiumbromid und das angelegte Wechselfeld brachten keine beobachtbare Wirkung hervor. — Andere Beobachter, und zwar Wilh. H. Westphal (Verh. d. D. phys. Ges., p. 613—615, 1914) und Franz Strieder (Verh. d. D. phys. Ges., p. 615—617, 1914), die die Versuche von Küpper wiederholten, kamen zu durchaus negativen Ergebnissen.

Grundsätzliche Bedeutung beansprucht eine Arbeit von F. A. Schulze über „Phasenwechseltöne“ (Ann. d. Phys., Bd. 45, p. 283—320, 1914) im Zusammenhang mit einer früheren des gleichen Verf. (Ann. d. Phys., Bd. 26, p. 219, 1908). Unter „Phasenwechseltönen“ sind die Töne zu verstehen, die entstehen, wenn ein Ton (von der Schwingungszahl n in der Se-

kunde $2u$ mal) seine Phase wechselt. Der von einer Stimmgabel stammende Ton wird von einem Papptrichter aufgenommen und durch eine gabelförmige Röhre zu zwei Telephonanordnungen geführt. Durch einen Posaunenauszug wird bewirkt, dass die Schallwellen die beiden Telephone mit einer konstanten, willkürlich einstellbaren Phasenvoreilung treffen. Ein laufender, kollektorartiger Kontakt gestattet, abwechselnd den Stromkreis des einen und des anderen Telephons zu schliessen, so dass im Hörer die gewünschten Phasenwechsel auftreten. Die Versuche sind bestimmt, eine Entscheidung herbeizuführen zwischen der „Ohm-Helmholtzschen Resonanztheorie“, wonach jede nicht sinusförmige Luftschwingung diejenigen Töne gibt, die seinen sinusförmigen Komponenten entsprechen und zwischen der von A. Seebeck aufgestellten, von R. König und L. Hermann vertretenen „Periodik“-Theorie, wonach das Ohr jede beliebige Art von Periodik, also z. B. die u -malige Unterbrechung eines Tones als Ton von der Schwingungszahl u (Unterbrechungston) hört. Nach ersterer Theorie sind neben dem Tone p die Töne $p \pm u$, $p \pm 2u \dots$ zu erwarten, nach letzterer dagegen der Ton $2u$. Die Versuche entscheiden nach dem Verf. durchaus zugunsten der Resonanztheorie und gegen die Periodiktheorie. Der Ton $2u$ kann unter günstigen Umständen als Differenzton zwischen den Tönen $p + u$ und $p - u$ subjektiv gehört werden, ist aber durch Resonatoren nicht verstärkbar und nur im Ohr entstehend.

A. Kalähne (Verh. d. D. Phys. Ges., Bd. 16, p. 81, 1914; Ann. d. Phys., Bd. 45, p. 321—353, 1914) untersucht die Änderung der Schwingungszahl tönender Körper in Gasen. Verwendet wurden leichte Aluminiumrohre, die in zwei Knotenpunkten befestigt, Querschwingungen ausführen. Die Frequenz- (Tonhöhen-) Änderung ergab sich proportional der jeweiligen Gasdichte und unabhängig von der Natur des Gases, in befriedigender Übereinstimmung mit der entwickelten theoretischen Formel.

F. Krüger und A. Lauth geben (Ann. d. Phys., Bd. 44, p. 801—812, 1914) eine zusammenfassende Theorie der Hiebtöne. Verstanden sind darunter Töne, die beim Schlagen eines Stabes durch die Luft oder beim Vorbeiströmen von Luft an Stäben oder Drähten entstehen. Der Theorie liegt die durch Versuche von Rubach u. a. wohl begründete Vorstellung zugrunde, dass das Zustandekommen dieser Töne auf der periodisch erfolgenden Ablösung von Luftwirbeln zurückzuführen ist. Die Tonhöhe erweist sich als von der Länge des bewegten Stabes unabhängig, die Intensität dagegen steigt mit der Länge — wahrscheinlich proportional — an, hängt aber auch von der Geschwindigkeit und der Stabdicke ab, und steigt, wenn man die Intensität der Wirbelstärke proportional setzen darf, im geraden Verhältnis mit den letztgenannten beiden Grössen an.

Die Schallbewegung in der Umgebung einer unendlich langen, in vielen Abteilungen schwingenden Saite und die dabei auftretende Energieströmung behandelt A. Kalähne (Ann. d. Phys., Bd. 45, p. 657—705, 1914). Es ergibt sich: Es sind zwei verschiedene stationäre Zustände möglich, je nachdem eine Grösse α , die im Argument des Geschwindigkeitspotentials auftritt, 1. reell oder 2. rein imaginär ist (Grenzfall $\alpha = 0$).

Ist α reell (1), so sind fortschreitende Wellen vorhanden; ist es imaginär (2), so befindet sich das ganze Medium im stationären Zustand in einer stehenden Wellenbewegung.

Die physikalische Bedeutung der Grösse z ist die folgende: Ist die Fortpflanzungsgeschwindigkeit (und somit auch die Wellenlänge) der Transversalwellen auf der schwingenden Seite (Stab) grösser als dieselben Grössen für das umgebende Medium, so ist z reell (1); im umgekehrten Fall ist z imaginär (2).

Ausstrahlung im stationären Zustand ist nur im Falle (1) möglich; im Falle (2) findet ein Hin- und Zurückfluten der Energie im Mittel statt; Ausstrahlung ist im Falle (2) nur vorhanden, bevor stationärer Zustand erreicht ist.

Besonders zu bemerken ist, dass im zweiten Falle die vor Erreichung des strahlungslosen Endzustandes in den Raum ausgesandte Energiemenge sich als endlich ergibt, somit der stationäre Zustand in begrenzter Zeit praktisch erreicht wird. — Zum Schluss wird die experimentell mögliche Annäherung an das theoretische Ergebnis besprochen.

„Über den Einfluss der Länge des Windrohres auf Tonstärke und Tonhöhe einer Zungenpfeife“ stellt J. R. Ewald (Ann. d. Phys., Bd. 45, p. 1209—1217, 1914) folgendes fest: Hat das Zuleitungsrohr (Windrohr) eine Länge $(2n + 1) \cdot \frac{\lambda}{4}$, also gleich einer ungeraden Anzahl von Viertelwellenlängen, so beginnt die Pfeife beim Anblasen anzusprechen; bei allmählicher Verkürzung des Windrohres nimmt Tonstärke (und gleichzeitig auch in geringem Masse die Tonhöhe) zu, bis etwa bei der Länge $2n \frac{\lambda}{4}$, also nach Verkürzung um $\frac{\lambda}{4}$, ein Maximum erreicht wird. Bei weiterer Verkürzung bricht der Ton sogleich plötzlich ab, um erst wieder bei neuerlicher Verkürzung um $\frac{\lambda}{4}$ mit geringerer Intensität wieder einzusetzen, worauf sich die Erscheinungen wiederholen. Verf. findet diese Versuchsergebnisse im Einklange mit einer von ihm früher entwickelten Theorie der Zungenpfeife, die im wesentlichen darauf hinausläuft, dass die Erregung der Zunge auf einer pneumatischen Widerwirkung beruht, indem im Augenblicke, wenn der Luftstrom gegen die die Röhrenöffnung teilweise verschliessende Zunge auftrifft, eine positive Stosswelle ausgelöst wird.

Anorganische Elektrochemie.

(Vom 1. Januar bis 31. Dezember 1914.)

Von

K. Arndt.

1. Leitfähigkeit und Überföhrungszahl.

A. Leitfähigkeit wässeriger Lösungen.

E. K. Strachan und Vee Gih 'Chu (Journ. Am. Chem. Soc., Bd. 36, p. 810—819; Chem. Zentralbl., Bd. 2, p. 917, 1914) haben für Jodwasserstoffsäure die Leitfähigkeit und die Überföhrungszahl zwischen den Konzentrationen 0.22 bis 0,001 bei 25° bestimmt und daraus, indem sie den Einfluss der inneren Reibung auf die Leitfähigkeit berücksichtigten, den Dissoziationsgrad abgeleitet.

A. Doroschewski und S. Dworohantschik (Journ. d. russ. phys.-chem. Ges., Bd. 46, p. 371—379; Chem. Zentralbl., Bd. 1, p. 2136, 1914) haben die Leitfähigkeit zahlreicher binärer und ternärer Gemische von Alkali- und Erdalkalisalzen gemessen. Sie folgern, dass wässerige Lösungen dieser Salze bei gleicher Äquivalentkonzentration als isohydrisch gelten können. Doppelsalzbildung war nicht zu bemerken.

Zur Herstellung und Aufbewahrung grösserer Mengen guten Leitfähigkeitswassers hat Th. Paul (ZS. f. Elektr., Bd. 20, p. 179—185) geeignete Apparate konstruiert. Als Grundsätze stellt er auf: das Ausgangsmaterial soll nicht gewöhnliches destilliertes Wasser, sondern Grund- oder Wasserleitungswasser sein, das von organischen Stoffen tunlichst frei ist und noch nicht mit der Luft und den Geräten des Laboratoriums in Beröhrung war. Das Leitfähigkeitswasser muss in möglichst grossem Massstabe hergestellt werden, damit sich die unvermeidlichen Verunreinigungen auf eine grosse Wassermenge verteilen. Das Wasser soll aus saurer und alkalischer Lösung ununterbrochen destilliert werden, ohne dass neue Verunreinigungen hineingelangen können. Die absorbierte Kohlensäure wird nachträglich beseitigt, indem man durch das Destillat einen kohlensäurefreien Luftstrom leitet. Bei der Destillation müssen die Verbrennungsgase in den Schornstein abgeleitet werden, damit die Luft des Raumes rein bleibt. Paul benutzt eine kupferne innen verzinnte Destillierblase von 30 Liter Inhalt mit einem Einsatzgefäss, in welchem das Dampfrohr bis fast zum Boden hinabreicht. Er versetzt das Rohwasser zunächst mit Kalkmilch, hebert nach dem Absitzen in die Destillierblase ab, säuert dort mit Phosphorsäure an und gibt in den Einsatz frische Kalkmilch. Der Destillierapparat*) liefert binnen 5 Stunden 9—10 Liter Wasser von der spezifischen Leitfähigkeit $\kappa = 0,8 \cdot 10^{-6}$, welche nach 24stündigem Durchleiten von kohlensäurefreier Luft auf $0,5 \cdot 10^{-6}$ fällt.

B. Leitfähigkeit nichtwässeriger Lösungen.

P. Walden (Bull. Acad. St. Pétersbourg, p. 987—996 und 1075—1102, 1913; Chem. Zentralbl., Bd. 1, p. 450 und 602, 1914) hat seine Untersuchungen über organische Substanzen als Lösungsmittel (cf. diese Fortschr., Bd. 9,

*) Er wird von der Apparatebauanstalt Wilh. Bitter in Bielefeld für 395 M. geliefert.

p. 179) weitergeführt. Er mass Leitfähigkeiten in folgenden Lösungsmitteln: Anilin, Methylanilin, Chinolin, Essigsäure, Sulfurylchlorid, Äthylformiat, Methylacetat und Methylbenzoat; als gelöste Salze dienten: Tetraisoamylammoniumjodid $N(C_3H_7)_4J$ und Triisoamylaminhydrorhodanid $N(C_5H_{11})_3HCNS$. Aus diesen und seinen früheren Messungen folgert Walden, dass alle von ihm geprüften Lösungsmittel, beginnend mit Benzol und Toluol, deren DE. (Dielektrizitätskonstante) nur 2,2–2,3 beträgt, befähigt sind, Salzlösungen mit messbarer elektrischer Leitfähigkeit zu bilden, also als Ionisatoren für binäre Salze angesehen werden können. In den verschiedenen Lösungsmitteln hängt die Grösse der molaren Leitfähigkeit augenscheinlich von der DE. und der inneren Reibung des Lösungsmittels ab. Die Leitfähigkeit steigt mit der DE. und fällt mit zunehmender Reibung. Mit zunehmender Verdünnung nimmt die molare Leitfähigkeit um so rascher ab, je kleiner DE.; aber wenn man immer weiter verdünnt, so steht die Leitfähigkeit still, um schliesslich langsam zu steigen. Bezeichnet man mit v die Verdünnung, bei welcher dies Minimum der Leitfähigkeit auftritt, und mit ϵ die Dielektrizitätskonstante des betreffenden Lösungsmittels, so gilt nach Walden

$$\epsilon \sqrt[3]{v} = \text{konst.}$$

Diese Konstante hat z. B. für $N(C_5H_7)_4J$ den Zahlenwert 38,5. Je grösser DE., bei um so geringerer Verdünnung tritt das Minimum auf, aber um so öfter wird es verwischt infolge der erheblichen elektrolytischen Dissoziation und wegen der Veränderung, welche die innere Reibung, DE. usw. durch das gelöste Salz erleiden.

Des weiteren schliesst Walden aus der Gesamtheit seiner Messungen, dass binäre Salze ($AgNO_3$ und $N(C_3H_7)_4J$ in Anilin, $N(C_2H_5)_4Br$ und $N(C_3H_7)_4J$ in Äthylchlorid, sowie in Schwefeldioxyd, Ammoniak und Pyridin) polymer sind. Mit zunehmender Verdünnung zerfallen sie und beim Minimum scheint das nach den osmotischen Methoden ermittelte Molekulargewicht beinahe normal zu sein.

A. Sachanov (ZS. f. phys. Ch., Bd. 80, p. 13, 1912) hatte gefunden, dass in Lösungsmitteln mit kleiner Dielektrizitätskonstante die Molarleitfähigkeit mit steigender Verdünnung nicht wächst, sondern abnimmt. A. Sachanov und J. Prscheborowsky (ZS. f. Elekt., Bd. 20, p. 39–41) untersuchten nun in Orthotoluidin als Lösungsmittel die Elektrolyte Tetraäthylammoniumjodid, Orthotoluidinhydrobromid und -jodid, sowie Silbernitrat; in Benzylamin Silbernitrat, Lithiumbromid, Ammoniumjodid, Benzylaminhydrochlorid und Zinkbromid; in Chloroform Pyridinhydrochlorid und -bromid, Chinolinhydrobromid, Diäthylaminhydrochlorid, Methylanilinhydrochlorid; in Bromal Pyridin- und Chinolinhydrobromid; in α -Brombuttersäure Lithiumbromid, Anilin und Orthotoluidin; in Isobuttersäure Lithiumbromid. Die obige Regel bestätigte sich. In fast allen Fällen nahm λ mit wachsender Verdünnung sehr bedeutend ab. Z. B. war für Silbernitrat in Benzylamin bei $v = 1,19$ Liter $\lambda = 1,66$, bei $v = 6,41$ $\lambda = 0,34$ und bei $v = 60$ $\lambda = 0,014$. Diese Abnahme liess sich für verdünntere Lösungen durch die Beziehung

$$\lambda \cdot v^n = \text{konst.}$$

ausdrücken, worin n für Benzylamin mit 1,8 einzusetzen ist. Für konzentriertere Lösungen gilt die Gleichung

$$\lambda \cdot v^n \cdot \frac{H}{h} = \text{konst.}$$

worin H die Zähigkeit der Lösung, h die des reinen Lösungsmittels bedeutet. Auffällig gut leitet Tetraäthylammoniumjodid in Orthotoluidin (und in Anilin), woraus die Verfasser schliessen, dass die konzentrierte Lösung stark dissoziiert ist.

A. Reyehler (Bull. Soc. Chim. Belg., Bd. 28, p. 215—222 hat Überführungsversuche in ammoniakalischer Silbernitratlösung angestellt. Er folgert aus seinen Befunden, dass selbst in stark ammoniakhaltiger Lösung neben dem Ion $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2$ auch Ag - und NO_3 -Ionen vorhanden sind, ferner auch die Ionen $\text{AgNH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ und $\text{Ag}(\text{H}_2\text{O})_2$ vorkommen.

In Gemischen von Äthylalkohol und Wasser haben E. P. Wightman, P. B. Dacis, A. Holmes und Harry C. Jones (Journ. chim. phys., Bd. 12, p. 385—427; Chem. Zentralbl., Bd. 2, p. 972, 1914) Leitfähigkeit und innere Reibung von Jodkalium- und Jodnatriumlösungen gemessen; sie ziehen aus ihren Messungen einige Schlüsse auf den molekularen Zustand des Lösungsmittels und der gelösten Salze.

D. Holde (Ber., Bd. 47, p. 3239—3257) hat die spezifische Leitfähigkeit verschiedener Sorten Benzin und Petroläther gemessen und zwischen 10^{-14} und 10^{-15} gefunden. Um diese schlechte Leitfähigkeit, welche die Selbstentzündung infolge elektrischer Ladungen begünstigt, zu verbessern, fand Holde (abgesehen von dem durch M. M. Richter eingeführten Magnesiumoleat, welches für die Verwendung des Benzins in Motoren nicht geeignet ist) Alkohol von 96,5 % oder Essigsäure brauchbar.

C. Leitfähigkeit von Schmelzen.

C. Tubandt und Erich Lorenz (ZS.f.phys.Ch., Bd. 87, p. 513—542) haben ihre bereits in der Nernst-Festschrift (cf. diese Fortschr., Bd. 7, p. 54) veröffentlichten Leitfähigkeitsmessungen an festen und geschmolzenen Silber- und Thallohaloiden jetzt in erweiterter Form veröffentlicht und versuchen, daraus Schlüsse auf den molekularen Zustand der festen und geschmolzenen Salze zu ziehen. Sie schliessen aus der grösseren Leitfähigkeit des festen Jodsilbers, dass dieses stärker als das geschmolzene Salz dissoziiert ist.

In einer folgenden Abhandlung (ZS. f. phys. Ch., Bd. 87, p. 543—561) bringen sie Leitfähigkeitsmessungen an Gemischen von Silberjodid mit -bromid und von Silberjodid mit -chlorid in den Grenzen von 0 bis 100 % AgJ und schliessen daraus auf das Zustandsdiagramm dieser binären Salzgemische.

P. Walden (Bull. Acad. Petersburg, p. 405—422, 1914) hat an niedrig (bis 100 °) schmelzenden organischen Salzen (z. B. $\text{NH}_2(\text{C}_2\text{H}_5)\text{HCl}$) die Leitfähigkeit und die kapillare Steighöhe gemessen. Er schliesst aus seinen Messungen, dass diese Schmelzen zum Teil stark assoziiert sind.

D. Leitfähigkeit fester Substanzen.

Die elektrische Leitfähigkeit wasserstoffhaltigen Palladiums ist von Georg Wolff (ZS. f. phys. Ch., Bd. 87, p. 575—588) gemessen worden. Er fand, dass die Kurve, welche die Veränderung der Leitfähigkeit bei zunehmender Okklusion von Wasserstoff darstellt, aus drei Teilen besteht. Solange der Wasserstoff sich im Palladium nur löst, nimmt die Leitfähig-

keit proportional der okkludierten Menge ab; solange sich alsdann die chemische Verbindung Pd_2H bildet, nämlich von 40 bis 600 Volumen okkludierten Wasserstoffes auf ein Volumen Palladium, nimmt die Leitfähigkeit asymptotisch ab; nachdem 600 Volumina aufgenommen sind, löst sich der weiterhin okkludierte Wasserstoff in Pd_2H und die Leitfähigkeit nimmt wieder proportional der okkludierten Wasserstoffmenge ab. Diese Beobachtungen stehen mit den anderweitigen Ergebnissen von Krakau (ZS. f. phys. Ch., Bd. 5, p. 322) und von Troost und Hautefeuille (Ann. Chim. et Phys. [5], Bd. 2, p. 273) über das Bereich der Verbindung Pd_2H im Einklang.

3. Elektrodenpotentiale.

Gilbert N. Lewis und William N. Lacey (Journ. Am. Chem. Soc., Bd. 36, p. 804—810; Chem. Zentralbl., Bd. 2, p. 912, 1914) haben das Normalpotential des Kupfers auf verschiedenen Wegen ermittelt. Sie halten ihren Endwert $\varepsilon_{\text{h}} = 0,3469$ Volt (bei 25° gegen Kupriion) auf 1 Millivolt genau.

Das Potential des Silbers in 0,1 normaler äthylalkoholischer Silbernitratlösung ist von L. Gibbons und F. H. Getman (Journ. Am. Chem. Soc., Bd. 36, p. 1630—1655; Chem. Zentralbl., Bd. 2, p. 1030, 1914) mit Hilfe der von Henderson und von Cumming angegebenen Formeln aus der EMK. geeigneter Ketten zu 0,831 Volt abgeleitet worden. Auf demselben Wege fanden sie in Methylalkohol 0,830, in Aceton 0,902, in Pyridin 0,371 und in Anilin etwa 0,47 Volt.

R. M. Bird und S. H. Diggs (Journ. Am. Chem. Soc., Bd. 36, p. 1382 bis 1392; Chem. Zentralbl., Bd. 2, p. 1031, 1914) haben die EMK. der Zusammenstellung: Kupfer in Kupfersulfatlösung gegen Phosphor z. B. in destilliertem Wasser gemessen. Weil das Potential der Phosphorelektrode unter diesen Bedingungen unbestimmt ist, haben solche Messungen keinen allgemeinen Wert. Ähnliches gilt von den Potentialen, welche Roger C. Wells (Journ. of phys. Ch., Bd. 18, p. 510—520; Chem. Zentralbl., Bd. 2, p. 750, 1914) an Platinelektroden, die in Sulfidlösungen tauchten, gemessen hat.

Das Potential der Ferricyanid-Ferrocyanidelektrode wird, entgegengesetzt der üblichen Annahme, dass es nur vom Konzentrationsverhältnis des Ferri- zum Ferrocyanid abhängt, nach den Beobachtungen von Schoch und von Fredenhagen durch die Gegenwart von Säuren und Alkalien beeinflusst.

Erich Müller (ZS. f. phys. Ch., Bd. 88, p. 46—55) bestätigt dies. Er findet tatsächlich das Potential unbestimmt, weil es auch von den Einzelkonzentrationen abhängt. Der Einfluss von Kalilauge und Säuren beruht darauf, dass die Dissoziationsverhältnisse verschoben werden. Ebenso wirkt der Zusatz anderer Elektrolyte, z. B. Chlorkalium.

Frank Powis (ZS. f. phys. Ch., Bd. 89, p. 91—110) untersuchte, wie die Potentialdifferenz an der Grenze zwischen Öl und Wasser und zwischen Glas und Wasser durch den Zusatz von Elektrolyten verschoben wird. Er stellte durch langes Schütteln von „Zylinderöl“ mit Leitfähigkeitswasser eine Emulsion her und beobachtete unter dem Mikroskop, wie rasch sich die einzelnen Ölteilchen unter dem Einfluss eines Potentialgefälles bewegten. Aus dieser Geschwindigkeit berechnete er nach dem Vorgange von Ellis (ZS. f. phys. Ch., Bd. 78, p. 321 und Bd. 80, p. 597) das Potential an der Oberfläche des Teilchens. Er fand, dass alle dem Wasser zugesetzten

Anionen bestrebt sind, die Potentialdifferenz negativ zu machen, während umgekehrt alle Kationen sie positiv zu machen streben. In „reinem Wasser“ und bei geringer Konzentration des Elektrolyten überwiegt der erste Einfluss. Beide Wirkungen steigen beträchtlich mit der Wertigkeit der betreffenden Ionen.

4. Ketten.

H. v. Steinwehr (ZS. f. phys. Ch., Bd. 88, p. 229—254) hat die chemische Energie des Weston-Normalelementes und den Temperaturkoeffizienten dieser Wärmetönung neu berechnet, indem er die von ihm sehr sorgfältig bestimmte Lösungswärme von $\text{CdSO}_4 \cdot \frac{8}{3} \text{H}_2\text{O}$ zugrunde legte. Er fand den thermochemisch ermittelten Temperaturkoeffizienten 19,45 in guter Übereinstimmung mit dem auf elektrischem Wege aus der Jaegerschen Formel abgeleiteten Werte 17,44 Kal./Grad. Verf. hält deshalb die von Cohen gegen diese Formel erhobenen Einwände für unberechtigt, zumal die Annahme Cohens, die kalorimetrisch gemessene Energie des Westonelementes sei von der Temperatur unabhängig, nicht zutrifft.

Auch der thermochemisch ermittelte Wert für die gesamte Wärmetönung bei $18^\circ \text{U} = 47201 \text{ Kal.}$ und der aus der Jaeger-Wachsmuthschen Formel für die EMK.

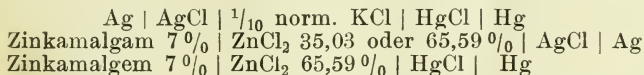
$$E_t = E_{20} - 4,06 \cdot 10^{-5} (t - 20^\circ) - 6,5 \cdot 10^{-7} (t - 20^\circ)^2$$

abgeleitete Wert $U = 47427 \text{ Kal.}$ stimmen in Anbetracht der Unsicherheit, welche ihrer thermochemischen Bestimmung anhaftet, überraschend gut überein ein. Die Wolffsche Formel der EMK. liefert $U = 47447$.

Merkurosulfat für Normalelemente wird nach einer amtlichen Mitteilung der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt (ZS. f. Elektr., Bd. 20, p. 345), unter deren Aufsicht von der Firma E. de Haën, Chemische Fabrik „List“, in Seelze bei Hannover fabrikmässig hergestellt und in plombierten Flaschen zu 0,5 kg, unter einer gesättigten Kadmiumsulfatlösung aufbewahrt, in den Handel gebracht.

Jean Pougnet, Emil Segol und Joseph Segol (C. r., Bd. 157, p. 1522—1525) fanden, dass die EMK. des Westonelementes durch die ultravioletten Strahlen einer Quarzlampe herabgesetzt wird; nach der Bestrahlung steigt die EMK. langsam wieder auf ihren ursprünglichen Wert. Zur Erklärung nehmen sie Polarisation durch chemische Vorgänge an.

Den Einfluss des Druckes auf die EMK. von Ketten hat G. Timofejew als No. 12 seiner piezochemischen Studien (ZS. f. phys. Ch., Bd. 86, p. 113—128) an einigen verwickelten Fällen untersucht, nämlich an den Ketten



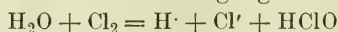
im Druckbereich von 1 bis 1500 Atm. Er fand die von der Theorie geforderte Beziehung $E_\pi - E_0 = 1,05 \cdot 10^{-6} \pi (v_1 - v_2) \text{ Volt}$ gut bestätigt (π Druck in Atmosphären, $v_1 - v_2$ die Volumenänderung in cm^3 , welche in der Kette beim Durchgang von 96500 Coulomb eintritt). Bei der dritten Kette ist die Volumenänderung sehr klein (nur $+0,05 \text{ cm}^3$) und im Einklang damit die EMK. vom Drucke nahezu unabhängig.

Der Einfluss des magnetischen Feldes auf die EMK. von Elementen ist von W. Rathert (ZS. f. Elekt., Bd. 20, p. 145—151) untersucht worden. Vor 30 Jahren hatte Gross gefunden, dass eine Potentialdifferenz auftritt,

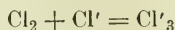
wenn von zwei Eisenplatten, welche in eine Flüssigkeit tauchen, die eine magnetisiert wird. Gegenüber den einander widersprechenden Beobachtungen und Erklärungsversuchen von Gross und anderen Forschern stellt Rathert fest, dass Konzentrationsänderungen in der Flüssigkeit die Ursache sind. Wenn die beiden Eisenplatten z. B. in verdünnte Schwefelsäure tauchen, so umgibt sich das magnetisierte Eisen bald mit einer Hülle von Eisensulfat, weil dieses stärker magnetisch ist als die Säure. Auch andere hierher gehörende Erscheinungen, z. B. dass auf einer Eisenplatte, welche mit Kupfersulfatlösung bedeckt ist, am wenigsten Kupfer an den Stellen stärkster Magnetisierung abgeschieden wird, können von Rathert auf jene Weise erklärt werden.

Charles A. Kraus (Journ. Am. Chem. Soc., Bd. 36, p. 864—877; Chem. Zentralbl., Bd. 2, p. 918, 1914) hat die EMK. von Natriumkonzentrationsketten in flüssigem Ammoniak gemessen und daraus die Überführungszahl des Natriumions bei den verschiedenen Konzentrationen abgeleitet. Er findet diese Zahl sehr stark abhängig von der Verdünnung und stellt sich vor, dass in der Lösung als negatives Ion ein Elektron auftritt, das von einer Ammoniakhülle umgeben ist, die aber in der konzentrierteren Lösung zeitweilig abgestreift wird.

Um den Thomsenschen Wert für die Bildungswärme des Chlorsilbers nachzuprüfen, mass Luise Wolff (ZS. f. Elekt., Bd. 20, p. 19—21) die EMK. der Chlorsilberkette. Sie baute diese Kette aus Silberpulver, das mit einer Schicht Chlorsilber als Depolarisator bedeckt wurde, als der einen Elektrode, einem Platinbleche, das von Chlorgas umspült wurde, als der anderen Elektrode und mit Salzsäure als Elektrolyten auf. Die EMK. wurde erst etwa 6 Stunden, nachdem das Element die Temperatur des Bades (30.0° oder 14.8°) angenommen hatte, konstant; sie stellte sich auch nicht schneller ein, wenn man das Element durch einen grossen Widerstand einige Stunden lang kurz schloss. Weitere Schwierigkeiten wurden durch die an der Chlorelektrode verlaufenden Nebenvorgänge



und



verursacht.

Die erste Störung konnte von L. Wolff durch Verringerung des Chlordruckes (indem statt reinen Chlors eine Mischung von Chlor und trockener Luft eingeleitet wurde), die zweite durch Anwendung von nur 0,1 normaler Salzsäure beseitigt werden. Nach dem Umrechnen auf Chlor von Atmosphärendruck ergab sich für die Chlorsilberkette bei 14.8° die EMK. 1,1352 Volt und bei 30° 1,1250 Volt, woraus sich die Bildungswärme des Chlorsilbers bei 22.4° zu 30612 Cal. ergibt statt 29380 Cal., wie Thomsen seinerzeit gefunden hatte. Als Wolff das amorphe Chlorsilber durch kristallisiertes ersetzte, stellte sich die EMK. ebenso langsam auf den gleichen Endwert ein.

In gleicher Weise bestimmte L. Wolff die EMK. des Kalomelelementes $\text{Hg} + \text{HgCl} \mid \text{Salzsäure } 0,1 \text{ oder } 1 \text{ normal} \mid \text{Cl}_2$ zu 1,0843 Volt bei 25° und seinen Temperaturkoeffizienten zu $-0,0010$. Schliesslich mass sie noch die EMK. des Elementes



zu 0,0428 Volt bei 20° und seinen Temperaturkoeffizienten zu $-0,00034$. Als Summe der Bildungswärme von Quecksilberchlorür (31819 Cal.) und

der Umsetzungswärme von $\text{Ag} + \text{HgCl}$ zu AgCl und Hg (-1324 Cal.) fand sie 30495 Cal. als Bildungswärme des Chlorsilbers, was mit dem oben gefundenen Werte 30612 Cal. genügend übereinstimmt.

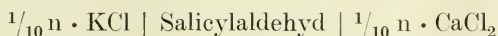
F. G. Donnan und G. M. Green (Proc. Roy. Soc. Lond., A, Bd. 90, p. 450—455; Chem. Zentralbl., Bd. 2, p. 1181, 1914) haben die Potentialdifferenz zwischen zwei wässrigen Lösungen von Kaliumferrocyanid, welche durch eine Membran von kolloidem Kupferferrocyanid getrennt sind, gemessen. Nach Donnan ist für eine solche Kette

$$E = \frac{RT}{nF} \cdot \log \frac{c_1}{c_2}$$

worin c_1 und c_2 die Konzentrationen des Kations bedeuten. Die Messungen standen mit der Rechnung in Einklang, wenn statt der Konzentration die dieser proportionale „Aktivität“ des Kaliumions eingeführt wurde.

Angeregt dadurch, dass neuerdings chloridfreies Calciumhypochlorit in den Handel gebracht wird, haben K. A. Hofmann und Kurt Ritter (Ber., Bd. 47, p. 2240—2244) galvanische Elemente mit Hypochlorit als Depolarisator studiert*). Sie fanden, dass der wirksame Sauerstoff einer aus reinem Calciumhypochlorit mittelst Soda hergestellten Natriumhypochloritlösung fast restlos für die Stromlieferung verwertet werden kann, und hoffen auf diesem Wege mit verbesserten Kohlenelektroden zu einer praktisch brauchbaren, bei Zimmertemperatur arbeitenden Brennstoffkette zu gelangen.

R. Beutner (ZS. f. phys. Ch., Bd. 87, p. 385—408) hat Ketten von der Art



gemessen, bei denen zwischen zwei wässrige Lösungen von Elektrolyten ein organisches, mit Wasser nicht mischbares Lösungsmittel eingeschoben ist. Als derartige Lösungsmittel benutzte er ferner o-, m- und p-Kresol, Phenol, o-Toluidin, sowie Nitrobenzol, das mit Nitrobenzoesäure und mit Dimethylanilin versetzt war. Weil die Thermodynamik fordert, dass an der Grenze zweier Phasen der Potentialunterschied

$$\frac{RT}{nF} \cdot \ln \frac{c_1}{c_2} \cdot \text{konst.}$$

herrscht (worin c_1 und c_2 die Konzentrationen der stromführenden Ionen in den beiden Phasen bedeuten), so wird die EMK. einer solchen Kette von den Teilungskoeffizienten der beiden Salze zwischen Wasser und der betreffenden organischen Flüssigkeit abhängen. Die Messungen von Beutner bestätigen dies. Er hält deshalb nicht für zweckmässig, zur Erklärung derartiger Potentialdifferenzen den Begriff „Adsorptionspotential“ einzuführen, wie dies E. Baur (ZS. f. Elekt., Bd. 19, p. 590—592; cf. diese Fortschr., Bd. 9, p. 180) tat.

4. Passivität.

Fr. Flade hat mit H. Koch (ZS. f. phys. Ch., Bd. 88, p. 307—320) neue Beiträge zur Kenntnis der Passivität geliefert. Sie untersuchten den Einfluss verschiedener chemischer Stoffe auf die Passivität des Eisens, in-

*) Vor einem Menschenalter hat A. Niaudet Versuche mit Hypochlorit als Depolarisator angestellt und ein Chlorkalkelement gebaut, das sich zwar ziemlich stark polarisierte und einen nicht geringen inneren Widerstand besass, jedoch bei unterbrochenem Dienst ohne Aufsicht befriedigend arbeitete.

dem sie prüften, wie der „Umschlagpunkt“, bei welchem das Potential des Eisens plötzlich abfällt, durch diese Zusätze verschoben wird. Die Eisen-elektrode wurde zunächst in reiner 0,1 norm. Schwefelsäure durch anodische Polarisation passiviert, bis sie den stationären Zustand erreicht hatte; dann wurde der betreffende Stoff in verschiedenen Konzentrationen zugesetzt und nun beobachteten sie, in welcher Weise sich die Stromstärke und das Potential gegen die Bezugs-elektrode änderten. Verff. fanden, dass Stoffe, welche die Oberflächenspannung stark ändern, wie Amylalkohol, dennoch den Umschlagpunkt nicht beeinflussen, dass eine Anzahl schwächerer Säuren, z. B. Buttersäure, Bernsteinsäure, ihn nach der unedlen Seite verschieben, dass Oxydationsmittel entweder das Aktivwerden ganz verhindern, oder den Umschlagpunkt nach der unedlen Seite verschieben. Ebenso wirkt in dieser Hinsicht Wasserstoffsuperoxyd. Halogenionen begünstigen das Aktivwerden; aber z. B. nach Zugabe von Salzsäure ändert sich das Potential nicht sofort, sondern fällt erst nach einiger Zeit zunächst langsamer, dann schneller. Der Einfluss von Reduktionsmitteln ist verschieden; Schwefelwasserstoff z. B. verschiebt weder den stationären Zustand, noch den Umschlagpunkt.

Gegen die Untersuchungsmethode und die Anschauungen von Flade wendet sich Wilhelm Rathert (ZS. f. phys. Ch., Bd. 86, p. 567—623) als entschiedener Anhänger der „Wasserstofftheorie“, nach welcher Eisen an und für sich passiv ist, aber durch einen Gehalt an Wasserstoff aktiv wird. Rathert spricht dem „Umschlagpunkt“ eine praktische Bedeutung ab, weil er findet, dass beim umgekehrten Wege, wenn er aktives Eisen durch anodische Polarisation passiv macht, der Umschlag bei einem anderen Potential erfolgt. Er nimmt an, dass Aktivierungs- und Passivierungspotential zusammenfallen müssten, wenn Oxyde von bestimmter Zusammensetzung die Passivität verursachten. Unter anderem führt er ferner gegen die Oxydtheorie seine Beobachtungen an, dass Chrom, welches in einer Wasserstoffatmosphäre abgeschmirgelt wurde, sich passiv zeigte und dass passives Eisen durch hineindiffundierende Wasserstoffionen aktiv gemacht wurde.

Gegen den eindrucksvollen Befund Flades (ZS. f. Elekt., Bd. 18, p. 335), dass ein durch Ausglühen im Vakuum von Wasserstoff befreiter Eisendraht sich aktiv zeigte, wendet Rathert ein, dass es nicht möglich wäre, durch Ausglühen allen Wasserstoff zu entfernen, dass also sehr wohl auch in diesem Falle Spuren von Wasserstoff die Aktivität des Eisens bewirkten.

Fr. Flade verteidigt sich in einem dritten Beitrage zur Kenntnis der Passivität (ZS. f. phys. Ch., Bd. 88, p. 569—607) und prüft alle Beweise für die Wasserstoffhypothese auf ihre Gültigkeit. Er legt dar, dass der Umschlagpunkt nicht den von Rathert ihm beigelegten Sinn hat, sondern in folgender Weise zu verstehen ist. Oberhalb des Umschlagpunktes wird das Potential der (stromfreien) Elektrode durch mässige anodische Polarisation (mittelst einer in Chromsäure eintauchenden Platinelektrode) sofort wieder edler, unterhalb des Umschlagpunktes bleibt die Elektrode aktiv. Deshalb sieht Flade den Umschlagpunkt als eine scharfe Grenze zwischen dem passiven und aktiven Zustand an, durch welche die Potentiale, welche man an einer stromfreien Elektrode bei dem freiwilligen Übergange von passiv zu aktiv beobachtet, in eine passive und eine aktive Gruppe getrennt werden.

Weil aber eine aktive Elektrode in den betreffenden Elektrolyten (0,1 norm. Schwefelsäure oder Kaliumsulfat) nicht freiwillig passiv wird, so hat der Umschlagspunkt für den Weg der erzwungenen Passivierung zunächst keine Bedeutung. Was die Beobachtung Ratherts an Chrom betrifft, so wendet Flade ein, dass das im Wasserstoff abgeschmirgelte Metall beim Eintauchen in den vermutlich lufthaltigen Elektrolyten sofort wieder passiv wurde, weil hierzu beim Chrom schon Spuren von Sauerstoff genügen, die vielleicht auch in dem von Rathert benutzten Wasserstoff vorhanden waren. Aüdere Beobachtungen Ratherts an Chrom klärt Flade dadurch auf, dass der Platindraht, an welchem das Chromstück von Rathert in die Säure eingehängt wurde, das Chrom passiv machte. Umgekehrt konnte Flade zeigen, dass man an Chrom durch mässige kathodische Polarisierung Wasserstoff sichtbar entwickeln kann, ohne dass das Chrom aufhört, passiv zu sein. Hierin sieht Flade einen bündigen Beweis gegen die Wasserstoffhypothese. Die Behauptung, dass ganz wasserstofffreies Eisen passiv sei, hält Flade für eine durch Versuche nicht bewiesene Vermutung. Er nimmt nach wie vor an, dass Eisen an und für sich aktiv ist und durch Sauerstoff passiv wird.

D. Reichinstein baut in einer dritten Mitteilung über den Zusammenhang elektrolytischer und rein chemischer Vorgänge (ZS. f. Elekt., Bd. 20, p. 406—417) auf seinen Satz, „dass an der Grenzschicht fest-flüssig oder fest-gasförmig die Summe aller Konzentrationen konstant ist“, einen Begriff des „Passivitätsgrades“ auf. Er versteht darunter das Verhältnis der Auflösungsgeschwindigkeit z. B. von Nickel, welche sich ergeben würde, wenn jener Satz (die „Verdrängungshypothese“, wie er ihn nennt) nicht stimmte und die Konzentration der Nickelatome einen konstanten Wert hätte, zur tatsächlichen Geschwindigkeit. Der experimentelle Teil befasst sich mit der Auflösungsgeschwindigkeit von Kupfer und Nickel in Schwefelsäure, die mit Wasserstoffsuperoxyd versetzt ist. Reichinstein findet, dass in einer Lösung, welche an H_2O_2 0,970 normal und an H_2SO_4 0,045 normal ist, ein rotierendes Nickelblech sich erst nach 90 Minuten so langsam auflöst, dass das Nickel als passiv geworden gelten kann: bei 0,423 normal H_2O_2 + 0,057 normal H_2SO_4 sind dazu sogar 170 Minuten nötig. Das passiv gewordene Nickel wird in 0,183 normal H_2O_2 bald wieder aktiv; wenn es aber sehr lange in konzentrierter Wasserstoffsuperoxydlösung gelegen hat, so löst es sich auch in der verdünnten Lösung nicht mehr.

Eine Übersicht über die verschiedenen Passivitätstheorien wird von H. Stanley Allen (Chem. News, Bd. 109, p. 25—26; Chem. Zentralbl., Bd. 1, p. 733, 1914) gegeben. Er gibt der schon von Faraday berücksichtigten Annahme, dass die Passivität durch eine oberflächliche Gasschicht verursacht sei, den Vorzug und findet eine Bestätigung darin, dass aktives Eisen auch grosse photoelektrische Aktivität zeigt, während Vorgänge, welche Eisen passiv machen, auch die photoelektrische Wirksamkeit schwächen.

5. Coulometer.

Das Silbercoulometer ist noch einmal ausführlich von E. B. Rosa und G. W. Vinal (Bull. Bur. of Stand., Bd. 9, Heft No. 194, p. 151—206, Heft 195, p. 209—282 und Heft 201, p. 493—551; Chem. Zentralbl., Bd. 1, p. 730—732, 1914) untersucht worden. Die bekannte Tatsache, dass im

Fliesspapiercoulometer (bei welchem die Silberanode in Fliesspapier eingehüllt ist) etwas mehr Silber als im Tonzellencoulometer niedergeschlagen wird, beruht nach Rosa und Vinal auf einem chemischen Einfluss des Papiers; die Zellulose wird wahrscheinlich durch Silbernitratlösung unter Bildung reduzierender Stoffe hydrolysiert, welche metallisches Silber in kolloider Form ausscheiden. Bei Gegenwart dieser Verunreinigungen wird der Silberniederschlag streifig. Das Fliesspapier durch Seide zu ersetzen, empfiehlt sich nicht. Auf die Ausscheidungsform des Silbers hat auch die Vorbehandlung der Kathode Einfluss; auf einem Drahte, an welchem elektrolytisch Wasserstoff entwickelt war, bilden sich eine grosse Anzahl kleiner Silberkristalle, aber wenn an ihm Sauerstoff entwickelt war, eine kleine Anzahl grosser Kristalle.

Das demnach vorzuziehende Tonzellencoulometer soll nicht zu grosse Abmessungen haben, weil mit wachsender Grösse auch die Menge der unvermeidlichen kleinen Verunreinigungen des Elektrolyten zunimmt.

Weiter haben Vinal und St. J. Bates (Journ. Chem. Soc., Bd. 36, p. 916—937; Chem. Zentralbl., Bd. 2, p. 745, 1914) das Jodeoulometer, welches Washburn und Bates (Journ. Am. Chem. Soc., Bd. 34, p. 1341) beschrieben haben, mit dem Silbercoulometer verglichen. Die von dem gleichen Strom abgeschiedenen Mengen Silber und Jod verhielten sich wie 0,85017 : 1, während man nach den gegenwärtig geltenden Atomgewichten 0,84998 erwarten müsste. Rosa, Vinal und McDaniel (Bull. Bur. of Stand., Bd. 9, Heft 201, p. 493; Chem. Zentralbl., Bd. 2, p. 745, 1914) haben schliesslich Silbercoulometer mit Tonzelle und nach Smith miteinander verglichen; sie gaben ganz gleiche Werte.

Ein Wasserstoffvolumen-Coulometer ist von H. Stafford-Hatfield (ZS. f. Elekt., Bd. 20, p. 547—550) konstruiert worden. Als Kathode dient ein mit Rhodiummohr überzogenes Golddrahtnetz, welches die in das Skalenrohr eingestülpte Gaskammer seitlich abschliesst. Als Elektrolyt dient verdünnte Phosphorsäure. Bei Stromdurchgang steigt von Zeit zu Zeit eine Wasserstoffblase im Ableserohr empor. Durch das oben angesammelte Gasvolumen wird die hindurchgegangene Strommenge angegeben. Man stellt den Zähler durch Umkippen wieder auf Null ein. Dadurch, dass die Kathode auf ihrer Rückseite dauernd mit dem Gasraum in Berührung ist, werden Verzögerungen in der Gasentwicklung vermieden, durch welche das von Holden angegebene Wasserstoffcoulometer fehlerhaft wurde. Das neue Coulometer wird von dem Solar-Zählerwerk, G. m. b. H. (Hamburg), fabriziert. Die Empfindlichkeit beträgt bei dem für elektrolytische Zwecke hergestellten Zähler etwa 20 Teilstriche für 1 Milliampere-stunde; durch Verengung der Röhre und Verminderung des inneren Druckes lässt sie sich leicht noch viel weiter steigern.

Absorptionsspektren anorganischer und organischer Verbindungen.

I.

(Von Januar 1913 bis Dezember 1913.)

Von

H. Ley, Münster i. W.

I. Methodik.

Im vorigen Berichte wurde der wichtigen Methode von V. Henri zur Photometrierung im Ultraviolett gedacht; gelegentlich weiterer Messungen nach dieser Methode heben J. Bielecki und V. Henri (Berl. Ber., Bd. 46, p. 3627) hervor, dass die nach der meist angewendeten (qualitativen) Methode von Hartley gewonnenen Resultate unter Umständen ein ganz falsches Bild von den tatsächlichen Absorptionsverhältnissen geben. Als Lichtquelle verwendet Hartley den Eisenlichtbogen, der von der Schwingungszahl 4300 ab sehr schwache Linien enthält. Durch die gleichzeitige Absorption des Lösungsmittels besonders bei grösseren Schichten wird nun die Täuschung hervorgehoben, als ob die Absorption nach den kürzesten Wellen zu stärker würde. Als Beispiel stellen die Autoren der wahren Absorptionskurve des Acetons mit einem einzigen Absorptionsmaximum die von Baly und Desch früher erhaltene Hartleykurve gegenüber, die ausser dem Maximum bei ca. 3800 noch ein Minimum bei 4200 ($1/\lambda$) aufweist, das aber tatsächlich nicht existiert. Ähnlich verhält es sich mit der Absorptionskurve des Äthylacetessigesters, die wahre Kurve zeigt ein ausgesprochenes Maximum bei ca. 4200, das von Hantzsch früher nicht gefunden wurde.

Was die Darstellung der Absorptionsmessungen betrifft, so schlagen die genannten Autoren in Anlehnung an die theoretischen Arbeiten über Absorption vor, nach der Formel: $J' = J \cdot 10^{-\epsilon c d}$ die molaren Absorptionskonstanten ϵ zu berechnen und die Werte von $\log \epsilon$ graphisch darzustellen in Abhängigkeit von der Wellenlänge λ bzw. von der Frequenz ν , d. h. der Zahl der Schwingungen in der Sekunde. Da ϵ aus einem Produkt mehrerer Faktoren besteht, so erlaubt die logarithmische Aufzeichnung in einfacher Weise die Zerlegung der Absorptionskurve in einzelne Bestandteile.

Die Bedeutung eines Wendepunktes in einer Absorptionsgrenzkurve diskutiert J. Stark (Phys. ZS., Bd. 14, p. 845), wozu die Untersuchung des Acetons Veranlassung gab. Liegt nämlich eine wenig intensive Bande in dem Gebiete des einen Astes einer ungleich intensiveren Bande, so ist erstere nicht mehr als solche deutlich zu erkennen, sondern verrät ihre Existenz nur durch einen mehr oder weniger ausgeprägten Wendepunkt.

Bei Untersuchungen von Absorptionsspektren von Lösungen im äusseren Ultraviolett hat man sein Augenmerk besonders auf die Eigenabsorption der Lösungsmittel zu richten, die besonders in dickeren Schichten die Resultate beträchtlich fälschen kann. Lässt sich die Substanz leicht in den Gas- oder Dampfzustand bringen, so ist es häufig zweckmässiger, auf das Lösungsmittel zu verzichten und das Spektrum im Dampfzustande zu untersuchen. J. Stark hat im Verein mit mehreren Mitarbeitern W. Steubing, C. Enklaar und P. Lipp (Jahrb. f. Rad., Bd. 10, p. 139) ein Verfahren ausgearbeitet, das zur Untersuchung von Gasen im Gebiet von λ 230—185 dient und wobei die Absorptionsgrenzen bei variablem Druck bestimmt werden. Dazu wird das Gas mit reinem Wasserstoff gemischt, durch Abpumpen des Gemisches eventuell nach weiterer Verdünnung mit Wasserstoff, lassen sich so beliebig

kleine Partialdrucke herstellen. Die Verf. überzeugten sich davon, dass die Absorption eines Dampfes durch beigemischten Wasserstoff nicht in merklicher Weise beeinflusst wird. An dem Absorptionsgefäss (Rohr mit zwei Quarzplatten) ist direkt ein Vorratsgefäss für das verflüssigte Gas angeschmolzen, ferner ein Manometer, sowie ein T-Rohr mit Hähnen zum Absaugen des Gases bzw. Einfüllen des Wasserstoffs. Als Spektograph wurde ein solcher mit Flussspatoptik verwendet; das Spektrum zwischen $\lambda = 600 - 180 \mu$ war 41 mm lang und wurde auf Schumannplatten photographiert, die im Gebiet von $\lambda = 220 - 180 \mu$ sehr viel empfindlicher sind als gewöhnliche Trockenplatten. Als Lichtquelle diente der kondensierte Funke zwischen zwei Elektroden aus Platin und Eisen-Wolfram, der im fraglichen Gebiete ziemlich starke Linien liefert.

Für viele Zwecke der Absorptionsspektroskopie ist eine im Ultraviolett kontinuierliche Lichtquelle von grosser Bedeutung. Bislang wurde nach dem Vorgange von H. Konen ein stark kondensierter Funke zwischen Aluminiumelektroden unter Wasser mit gutem Erfolge verwendet. V. Henri teilt nun mit (Phys. ZS., Bd. 14, p. 516), dass man durch Funken von hoher Frequenz, wie sie bei Tesla- und d'Arsonvalversuchen verwendet werden, eine im Ultraviolett äusserst intensive Lichtquelle erhält, so dass man mit Belichtungen von 30–60 Sekunden auskommt; in der Tat zeigt ein der Abhandlung beigegebenes Photogramm ein ausgesprochen kontinuierliches Spektrum, dessen Intensität allerdings von λ 2700 ab wesentlich geringer zu sein scheint.

E. Beckmann und P. Waentig haben früher (ZS. f. phys. Ch., Bd. 68, p. 396, 1910) eine Vorrichtung beschrieben, um konstante und gut reproduzierbare farbige Bunsenflammen zu erhalten. Beckmann und Lindner geben jetzt (ZS. f. phys. Ch., Bd. 82, p. 641) eine wesentlich verbesserte Zerstäubungsvorrichtung an, die es ermöglicht, die Helligkeit der Natriumflamme bis auf 1 Prozent konstant zu halten.

Im wesentlichen ist der frühere Zentrifugalzerstäuber beibehalten, dessen Prinzip darin bestand, dass auf eine rasch rotierende Scheibe, die sich in einem exsikkatorähnlichen Gefäss befindet, eine Metallsalzlösung tropft und der durch dieses Gefäss geleitete Leuchtgasstrom den Lösungstaub dem Bunsenbrenner zuführte; an Stelle von Leuchtgas wurde die dem Brenner zugeführte Luft mit Salzstaub beladen; ferner wurde nachgewiesen, dass ein langer Weg für den Salzstaub vom Zerstäuber bis zum Brenner die Resultate mehr oder weniger beeinträchtigt. Von wichtigeren Resultaten, die mit der neuen Vorrichtung erhalten sind, mögen folgende genannt werden: die Intensität der D-Linie wird durch Zusatz von Fremdsalzen nicht beeinträchtigt; sauerstoffhaltige Natriumsalze (NaClO_3 , NaNO_3) geben etwas grössere Intensitäten als sauerstofffreie. Mit Hilfe quantitativer Bestimmung des in die Flamme gelangenden Salzstaubes wurde gefunden, dass Salzlösungen und ihr in die Flamme gelangender Salzstaub dieselbe Zusammensetzung haben. Die Versuche, Kaliumflammen einer genauen und sicheren Messung zugänglich zu machen, gelangen vorläufig noch nicht.

2. Allgemeines. Veränderlichkeit der Absorptionsspektren.

Ausser von der stofflichen Natur des Gelösten hängt die Farbe einer Lösung häufig in auffälliger Weise von äusseren Faktoren (Konzentraten, Temperatur usw.) ab; es mögen zunächst einige Arbeiten erwähnt werden, die sich mit diesen Fragen beschäftigen.

In einer im Berichtsjahre erschienenen Studie werden von R. A. Houston und Ch. Cochrane (Proc. Roy. Soc. Edinb., Bd. 33, p. 147) die Beziehungen zwischen Lichtabsorption und elektrolytischer Dissoziation dis-

kutiert. Verff. haben die Molarextinktionen der Acetate des Kupfers, Kobalts und Nickels miteinander verglichen, die bei den letzten beiden Metallen ungefähr gleich sind, während Kupferacetat wesentlich grössere Werte aufweist als das Sulfat. Bekanntlich ist jenes Salz auch schwächer elektrolytisch dissoziiert (stufenweise Dissoziation) als Kupfersulfat, und so lässt sich die verschiedene Lichtabsorption in einfacher Weise durch eine verschiedene Konstitution der Salze in der Lösung deuten. Zum Studium des Einflusses der elektrolytischen Dissoziation auf die Farbe werden die Molarextinktionen einer Reihe von Salzen für eine Wellenlänge bei verschiedenen Konzentrationen ermittelt und diesen die Änderungen der molekularen Leitfähigkeiten der Lösungen gegenübergestellt. Die Resultate lassen erkennen, dass die Extinktionskoeffizienten bei niedriger Konzentration konstant sind. Beispiel:

$\text{NiCl}_2 \quad \lambda = 434 \mu\mu$

Konzentration (molar) 4,09 3,07 2,27 2,05 0,76 0,34 0,17 0,086

Molarextinktion 2,65 1,64 1,27 1,17 1,03 0,96 0,94 1,04

dass sie aber nach höheren Konzentrationen zu ansteigen; jedenfalls ist kein Parallelismus mit den Änderungen der molaren Leitfähigkeit erkennbar. Dem Referenten scheint die Auswahl der Salze unglücklich getroffen zu sein, denn es sind auch solche Salze (CuCl_2 , CuBr_2 , CoBr_2 u. a.) untersucht, bei denen in konzentrierten Lösungen nachweislich konstitutive Veränderungen auftreten, Autokomplexbildung (Donnan, Kohlschütter, Werner u. a.), so dass der Dissoziationseffekt gar nicht rein beobachtet wird. Bekanntlich ist schon von E. Müller (Ann. d. Phys., Bd. 12, p. 767) bei Kupfersulfat eine weitgehende Unabhängigkeit der Molextinktion von der Konzentration beobachtet, woraus H. Kayser (Handb. III) in bestimmter Form den Schluss gezogen, dass unter Umständen die elektrolytische Dissoziation überhaupt keinen Einfluss auf die Farbe äussert, was dann schliesslich von Hantzsch an der Hand der Wernerschen Theorie auf eine einfache Formel gebracht wurde. So bietet denn die Houstounsche Studie ausser den wichtigen Beiträgen zur Systematik theoretisch nichts Neues.

Den Einfluss von Lösungsmitteln auf die Absorption von Cu-, Co- und Ni-Salzen studierten R. A. Houstoun und A. H. Gray (Proc. Roy. Soc. Edinb., Bd. 33, p. 137); zu diesem Zwecke wurden Molextinktionen alkoholischer und acetonischer Lösungen der Chloride, Bromide und Nitrate der drei Metalle im Sichtbaren gemessen. Als allgemein interessierendes Resultat ist hervorzuheben, dass die Absorptionen wesentlich stärker sind als in wässrigen Lösungen, ferner macht sich in den indifferenten Medien bei verschiedenen (in wässriger Lösung bekanntlich sehr weitgehend dissoziierten) Salzen der Einfluss des Anions wesentlich mehr geltend als in Wasser. Als Beleg mögen einige Werte der Molextinktionen gegeben werden:

λ $\mu\mu$	CuBr_2 in $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ($C = 0,013$)	CuBr_2 in CH_3COCH_3 ($C = 0,032$)
667	23,2	132
647	22,8	146
609	28,2	50,5
550	69,3	31,7
510	123	59,4

Noch grösser ist der Unterschied zwischen $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ und CoCl_2 in Aceton, von denen ersteres in der Nähe von $0,53 \mu$ ein Maximum der Absorption aufweist, während letzteres in dieser Gegend kontinuierlich absorbiert.

Ferner wurde die allmähliche Veränderung der Absorption einer blauen alkoholischen Lösung von Kobaltbromür durch sukzessiven Wasserzusatz quantitativ bestimmt, wodurch der bekannte und oft untersuchte Farbumschlag nach Rot eintritt (vgl. vor. Ber., S. 18). Die Verff. finden in Übereinstimmung mit anderen durch Rechnung, dass in den roten Lösungen das Hexahydrat $[\text{Co}6\text{H}_2\text{O}]\text{Br}_2$ vorhanden ist; doch können die Grundlagen ihrer Rechnung unmöglich richtig sein, da sie in den blauen Lösungen die Autokomplexbildung vernachlässigen.

Den Farbwechsel in gewissen Metallhaloidlösungen hat übrigens auch Ch. S. Garrett (Journ. Chem. Soc. Lond., Bd. 103, p. 1433) optisch untersucht; er kommt zu dem Resultat, dass die Farbänderung mit Autokomplexbildung in ursächlichem Zusammenhange steht.

Den Einfluss der Konzentration und verschiedener farbloser Metallionen auf die Absorption farbiger Salzlösungen hat A. Hantzsch (ZS. f. phys. Ch., Bd. 84, p. 321) untersucht; es wurden entweder Extinktionskoeffizienten der farbigen Salzlösungen ermittelt, oder die Absorptionsgrenzen in Abhängigkeit von Konzentration und Schichtdicke nach Hartley untersucht; es konnten im wesentlichen alle früher gezogenen Schlüsse (ZS. f. phys. Ch., Bd. 72, p. 375) bestätigt werden. Optische Konstanz, vor allem Gültigkeit des Beerschen Gesetzes, zeigte sich, wenn Grund zu der Annahme vorhanden ist, dass der farbige Komplex unter den Versuchsbedingungen chemisch unveränderlich ist; auch ist dann in der Regel die Lichtabsorption in weiten Grenzen unabhängig von dem anderen farblosen Ion des — meist stark dissoziierten — Salzes. So ist die Molextinktion konzentrierter und verdünnter Lösungen von Kupfersulfat identisch. In diesem Falle ist das Absorbierende der Komplex $[\text{Cu}4\text{H}_2\text{O}]$, der sowohl in den undissoziierten Molekülen, als auch in den Ionen vorhanden ist. Bei den Ferrocyaniden $\text{Me}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ war die Molextinktion K ziemlich unabhängig vom Kation: für $\lambda = 436$ wurden folgende K-Werte gefunden ($\frac{1}{4}$ molare Lösungen in Wasser):

	$\text{K}_4 \text{Fe}(\text{CN})_6$	$\text{Na}_4 \text{Fe}(\text{CN})_6$	$\text{Ca}_2 \text{Fe}(\text{CN})_6$
K	462	470	487

Bei verschiedenen Monochromaten Me_2CrO_4 wurden grössere Abweichungen beobachtet:

Me_2	Rb_2	K_2	Na_2	Li_2	$\lambda = 502$
K	152	177	201	217	(wässrige Lösung)

Die Absorption nimmt somit ab mit Zunahme des positiven Charakters des Alkalimetalls. Es wird versucht, diese Abweichungen durch die Aufstellung von Nebervalenzformeln, sowie durch Verschiedenheiten in den Hydrationszuständen zu erklären.

Auch an verschiedenen farbigen organischen Salzen sind Messungen ausgeführt, und zwar an Alkali- und Erdalkalisalzen gewisser Oxindone. Die Lichtabsorption der sämtlich gelben Salze des Oxindonsäureesters ist in alkoholischer Lösung wieder deutlich abhängig von der Natur des Metalls, das Caesiumsalz absorbiert am stärksten, das Calciumsalz am schwächsten; die Metalle ordnen sich in folgende Reihe:

(Cs, Rb, K, Na, Li, Ba, Sr, Ca.

In wässriger Lösung absorbieren die sämtlich stark dissoziierten Salze fast völlig gleich. In alkoholischer Lösung gilt das Beersche Gesetz mit bemerkenswerter Genauigkeit. Die bei den Salzen beobachteten Abweichungen werden, wie in anderen Fällen, wieder chemisch erklärt durch die Annahme, dass die verschiedenen Metalle mit Nebenvalezen von wechselnder Stärke mit den Restaffinitäten der ungesättigten Atome der Salze verbunden sind.

Einen wichtigen Beitrag zur „Solvattheorie“ stellt die Arbeit von J. S. Guy, E. J. Schaeffer und H. C. Jones dar (Phys. ZS., Bd. 14, p. 278), die mit Hilfe des Radiomikrometers (ebenda, Bd. 13, p. 649) nach einer Differentialmethode die Durchlässigkeiten von Wasser und wässriger Salzlösung im Gebiete λ 700—1200 μ untersuchten. Die Messungen erstreckten sich auf die Untersuchung der bei bestimmten Schichtdicken auftretenden Wasserbanden bei 1,0 und 1,25 μ und die Beeinflussung durch gleichzeitig gelöste Salze, die in der bezeichneten Spektralregion nicht absorbieren, wie KCl, NH_4Cl , NH_4NO_3 , CaCl_2 , MgCl_2 u. a. Es zeigte sich nun die auf den ersten Blick überraschende Tatsache, dass die Lösung durchlässiger ist als das in ihr enthaltene Wasser in einer Schicht; deren Dicke gleich der des Wassers in der Lösung ist; es trat dies ein bei Salzen, die in der Lösung als stark hydratisiert angenommen werden müssen, wie CaCl_2 und MgCl_2 , nicht aber bei KCl- und KNO_3 -Lösungen, deren gelöste Bestandteile auch anderen Beobachtungen zufolge nicht oder wesentlich schwächer hydratisiert sind. Zur Erklärung der eigenartigen Absorptionsercheinungen nehmen Verff. im Sinne der Solvattheorie an, dass ein Teil des Wassers an das gelöste Salz gebunden ist, und dass dieser Teil geringer absorbiert als das nicht gebundene, lediglich als Lösungsmittel fungierende Wasser. Die Verhältnisse dürften wohl etwas komplizierter sein, wenn man berücksichtigt, dass Wasser ein im Gleichgewicht befindliches Gemisch mehrerer „Hydrole“ $(\text{H}_2\text{O})_n$, $(\text{H}_2\text{O})_m$ usw. ist, und dass das Gleichgewicht durch das bei den Versuchen von Jones in grosser Konzentration vorhandene Salz gestört wird.

Zu der Frage, wie sich das Absorptionsspektrum eines Salzes mit der Oxydationsstufe des Metalls ändert, ist neuerdings von W. Jaeschke und J. Meyer ein Beitrag geliefert (ZS. f. phys. Ch., Bd. 83, p. 281). Es wurden die Absorptionsspektren der Lösungen von KMnO_4 , K_2MnO_4 , MnCl_4 , MnCl_3 und MnSO_4 qualitativ untersucht, und zwar mit folgendem Erfolg: unabhängig von der Oxydationsstufe ist allen Stoffen gemeinsam eine starke Absorption im Rot, unabhängig von der Valenz treten 3 Banden auf, deren mittlere mit der Wertigkeit in mässigen Grenzen wechselt; besonders empfindlich gegen Valenzwechsel ist das violette Ende des Spektrums, die scharfen Banden des $(\text{MnO}_4)'$ fehlen bei $(\text{MnO}_4)''$. Es scheint allerdings sehr fraglich, ob die Salze MnCl_3 und MnCl_4 gemessen sind und nicht aus diesen gebildete Komplexe, die die Absorptionsverhältnisse unter Umständen wesentlich verändern.

Die Vergrösserung des Moleküls des lichtabsorbierenden Stoffs äussert sich optisch in der Regel durch Vertiefung der Farbe, die nach der bekannten Regel von Schütze von farblos über gelblichgrün, gelb, rot, blau, blaugrün zu grün führt und die dadurch zustande kommt, dass ein Absorptionsstreifen aus dem Ultraviolett allmählich durch das gesamte sichtbare Gebiet wandert.

J. Piccard (Ber., Bd. 46, p. 1843) beobachtete bei der Oxydation gewisser Imine zu merichinoiden und holochinoiden Salzen sehr eigenartige Farbverhältnisse: Nach sukzessiver Einführung von CH_3 - bzw. C_6H_5 -Gruppen

in die Imine durchlaufen die Farben der durch Oxydation entstehenden merichinoiden Salze (von den holochinoiden Verbindungen möge hier abgesehen werden) die normale Vertiefungsskala:

Imin	merichinoides Salz
$\text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NHC}_6\text{H}_5$	rot
$\text{HCH}_3\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2$	violett
$(\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2$	blau
$(\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2$	grün
$\text{HC}_6\text{H}_5\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NHC}_6\text{H}_5$	grün
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$	gelb (2. Ordnung)

Bei weiterer Beschwerung des Moleküls:

$\text{H} \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NC}_6\text{H}_5\text{H} \rightleftharpoons (\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$
entsteht schliesslich aus einem grünen wieder ein gelbes Salz; dieses Gelb nennt der Verf. „Farbe zweiter Ordnung“. Die Erscheinung erklärt sich so, dass ein neuer Absorptionsstreifen aus dem kurzwelligen Gebiet nach längeren Wellen zu wandert; eine genaue spektroskopische Untersuchung dieser übrigens längst vermuteten Farben zweiter Ordnung hätte grosses Interesse.

Bekanntlich ist es unter Umständen sehr schwierig, zu entscheiden, ob zwei Stoffe im Verhältnis von physikalischer (krystallographischer) Polymorphie oder chemischer Polymorphie (Gleichgewichtsisomerie) stehen. K. Schaum macht in einer Notiz (ZS. f. wiss. Phot., Bd. 12, p. 143) darauf aufmerksam, dass mit Hilfe der Absorptionsspektren der beiden Formen die Frage zu entscheiden ist: bei physikalischer Polymerie sollte keine wesentliche spektrale Verschiedenheit bei den krystallisierten Formen zu konstatieren sein, wohl aber bei chemischer Polymerie.

Bücherbesprechungen.

Valentiner, S. — „*Die Grundlagen der Quantentheorie in elementarer Darstellung.*“ Sammlung Vieweg. (Tagesfragen aus den Gebieten der Naturwissenschaften und der Technik.) Heft 15, 67 S. Preis 2,60 M. Verlag F. Vieweg & Sohn. Braunschweig, 1914. — Derselbe: „*Anwendungen der Quantentheorie in der kinetischen Theorie der festen Körper und der Gase.*“ Heft 16 der gleichen Sammlung, 72 S. Preis 2,60 M. Verlag F. Vieweg & Sohn. Braunschweig, 1914.

Die beiden Bändchen stellen den ersten Versuch dar, das im Vordergrund des Interesses stehende Gebiet der Quantentheorie einem grösseren Kreise verständlich zu machen. Das erste Heft umfasst dabei die physikalische, das zweite die physikalisch-chemische Seite des Problems. Die Vorstellung von den Energiequanten ist von Planck auf dem rein physikalischen Gebiet der Wärmestrahlung eingeführt worden, um die Strahlung des schwarzen Körpers, der Erfahrung entsprechend, darstellen zu können. Verf. schildert in anschaulicher Weise, eine wie tiefgreifende Veränderung durch einen derartigen Anrath die ganze Grundlage unserer Mechanik erfährt. Der Ver-

gleich der Strahlungsformel mit der Erfahrung wird mit besonderer Liebe behandelt, was ja nicht wundernimm, da Verf. hierüber selbst gearbeitet hat. Das erste Bändchen gipfelt in der Darstellung der Sommerfeldschen Quantentheorie für nichtperiodische Vorgänge, deren genaues Verhältnis zu der Planckschen Auffassung wohl erst nach der vollständigen Beantwortung der Frage nach dem Wesen der Energiequanten klargestellt werden dürfte.

Das zweite Bändchen gilt der Theorie der spezifischen Wärme, zunächst der am weitesten ausgearbeiteten Lehre von der Atomwärme der festen Körper. Dabei tritt deutlich die fortschreitende Entwicklung von den Einstein-Nernst-Lindemaanschen Einzelfrequenzen zu den Frequenzbereichen von Debye und Born-Kármán hervor. Eine Zusammenstellung der Formeln für die Atomwärmen und ihrer Gültigkeitsgrenzen zeigt, was die zunehmende Komplikation der Theorie für die genauere Darstellung der Versuchsergebnisse leistet. Bei der Zustandsgleichung der festen Körper hat die Quantentheorie für heute wohl mehr Fragen gestellt als beantwortet; immerhin bietet die bestätigte Beziehung zwischen Ausdehnungskoeffizient und spezifischer Wärme erhebliches Interesse. Das letzte Kapitel zeigt, dass sogar in das eigenste Gebiet der klassischen kinetischen Theorie der Materie, in die Gastheorie, die Lehre von den Energiequanten eindringt; hier ist am bemerkenswertesten die von Sackur aufgefundene Beziehung zwischen den chemischen Konstanten der Gase und dem Wirkungsquantum. Da Verf. nur einen recht bescheidenen Gebrauch von der höheren Mathematik macht und den Text durch Abbildungen und schematische Darstellungen in erfreulicher Weise erläutert, so kann man sagen, dass eine Schrift vorliegt, die man für die so häufig gewünschte Orientierung auf dem Gebiete der Quantentheorie, diesem jüngsten Zweige der theoretischen Physik, empfehlen kann. Byk.

Boys, C. V. — „*Seifenblasen, ihre Entstehung und ihre Farben.*“ Vorlesungen über Kapillarität. Autorisierte deutsche Ausgabe von G. Meyer. Zweite vermehrte Auflage. Gr. 8, VIII u. 152 S. mit 79 Textfig. u. 2 Tafeln. Leipzig, Johann Ambr. Barth, 1913. 5 M., geb. 6 M.

Die neue Auflage dieses vortrefflichen Buches schliesst sich enger an das englische Original an als die erste Ausgabe, insofern die früher in Zusätzen des Übersetzers behandelten Materien nach dem Vorgange der zweiten englischen Ausgabe in den Text mit aufgenommen wurden. Das Buch enthält unter Vermeidung mathematischer Entwicklung eine auf Experimente gegründete Darstellung der Kapillaritätslehre. Die Versuche sind so ausgewählt, dass ihre Ausführung nur wenige Hilfsmittel beansprucht. Infolgedessen ist das Buch namentlich für Nichtphysiker geeignet, ferner für reifere Schüler, die an einfachen und zugleich ungemein reizvollen Experimenten ihre Freude haben, und dieselbe gern selbst ausführen möchten. Aber auch der Fachmann wird an mancherlei Interesse haben, so an den Methoden zur Herstellung dünner Celluloidmembranen, an den zahlreichen Versuchen mit Lamellen und Seifenblasen, an den einfachen geometrischen Betrachtungen über die Farbe der Seifenlamellen u. a. m. Dem vortrefflich ausgestatteten Buche kann weite Verbreitung gewünscht werden.

R. Lucas.

Lepsius, B. — „*Deutschlands Chemische Industrie 1888—1913.*“ 107 Seiten und 2 Abbildungen, Berlin, 1914, Verlag von G. Stilke. 1,50 M.

Die anregend geschriebene Darstellung der chemischen Industrie Deutschlands unter der Regierung Kaiser Wilhelms II. wurde ursprünglich für ein grosses Jubiläumswerk „Soziale Kultur und Volkswohlfahrt während der ersten 25 Regierungsjahre Kaiser Wilhelm II.“ verfasst. Die Sonderausgabe, welche reich an interessanten statistischen Daten ist und durch Anmerkungen und ein sehr wertvolles Literaturregister ergänzt worden ist, verdient es in den weitesten Kreisen bekannt zu werden. Sie gibt in der Tat ein äusserst anschauliches Bild von der Entwicklung und der grossen wirtschaftlichen und allgemein kulturellen Bedeutung der deutschen chemischen Industrie und erscheint daher auch für die Leser dieser Zeitschrift von grossem Interesse, besonders da der Verf. an zahlreichen Stellen gerade die Bedeutung der physikalischen Chemie für die Wissenschaft und Technik mit Recht hervorhebt. H. Grossmann.

Borchers, R. — „*Fortschritte in der Edelmetallaugerei während der letzten Jahrzehnte.*“ 155 Seiten und 136 Abbildungen im Text, 1913, Halle a. S., W. Knapp. 7,80 M.

Durch die Einführung der Cyanidlaugerei ist die Gewinnung des Goldes und Silbers im Laufe der letzten Zeit weitgehend umgestaltet worden und man kann wohl sagen, dass der Aufschwung der Edelmetallproduktion mit der Einführung des Cyanidprozesses aufs engste verknüpft gewesen ist. Der Verf. gibt in der vorliegenden Monographie eine eingehende und vor allem auch amerikanische Arbeiten berücksichtigende Zusammenstellung der in der Gold- und Silber-Gewinnung, abgesehen von den Amalgamierungsprozessen, benutzten Methoden. Er behandelt beim Gold vornehmlich noch das Chlorationsverfahren und beim Silber das Ziervogelverfahren (Sulfatisierung), das besonders in Mansfeld ausgebildet worden ist, sowie das Chlorationsverfahren von Paterna-Hoffmann. Die zahlreichen Abbildungen machen das Buch Interessenten besonders wertvoll.

H. Grossmann.

Schmidlin, Julius. — „*Das Triphenylmethyl.*“ Bd. VI der Sammlung Chemie in Einzeldarstellungen, 233 Seiten mit 23 Abbildungen im Text, Stuttgart, 1914, F. Enke. 8 M.

Die Triphenylmethylfrage, welche die Kreise der organischen Chemiker seit Jahren beschäftigt und zu einer gewissen Modifizierung der älteren Vorstellungen über das Wesen der Affinität geführt hat, gehört unbedingt zu den interessantesten wissenschaftlichen Konstitutionsproblemen der neueren Zeit. Das dieser Frage gewidmete sehr angewachsene Tatsachenmaterial hat der auf dem Experimentalgebiet der Triphenylmethylreihe seit Jahren tätige Züricher Forscher in der vorliegenden Monographie in übersichtlicher Form zusammengestellt. Erst in einem Schlusskapitel werden die vielfach recht abweichenden theoretischen Vorstellungen der chinoide Theorie, die Carboniumtheorie von Baeyer und die Theorie der Affinitätsverteilung eingehend diskutiert. Da zurzeit über die Struktur der zahlreichen Derivate des Triphenylmethyls und anderer Körperklassen, welche wie z. B. die Metallketyls grosse Ähnlichkeiten in chemischer Hinsicht mit diesen Gruppen aufweisen, die Ansichten keineswegs als einheitlich zu bezeichnen sind, so wird die verdienstvolle Schmidlinsche Monographie zu Diskussionen und hoffentlich auch durch weiteren Ausbau der Experimentalarbeiten zur Klärung der theoretischen Anschauungen beitragen. H. Grossmann.

40.5
PH Chem

Bd. X Nr. 9 (Schlußheft des X. Bandes)

1. März 1915

15 MAY 1915

Fortschritte der Chemie, Physik und physikalischen Chemie

Neue Folge des

Physikalisch-chemischen Centralblattes

unter Mitwirkung

zahlreicher Fachgenossen

herausgegeben

von

Professor Dr. Hermann Grossmann,

Privatdozenten an der Universität Berlin

LEIPZIG

VERLAG VON GEBRÜDER BORNTRAEGER

Inhalt

	Seite
Mechanik und Akustik im Jahre 1914 von K. Lichtenecker	293—302
Anorganische Elektrochemie im Jahre 1914 I von K. Arndt	303—312
Absorptionsspektren anorganischer und organischer Verbindungen im Jahre 1913 I von H. Ley	313—318
Bücherbesprechungen	318—320

Manuskripte, Korrekturen, Bücher und Schriften sind zu senden an
Professor Dr. H. Grossmann, Berlin W 50,
Prager Strasse 33.

Alle geschäftlichen Mitteilungen, Reklamationen nicht eingegangener Hefte,
Zahlungen, Adressenänderungen usw. wolle man an die

Verlagsbuchhandlung Gebrüder Borntraeger in Berlin W 35
Schöneberger Ufer 12a

richten.

Moderne Munddesinfektion!

Geradezu verblüffend

ist die Wirkung unseres **Perhydrolmundwassers** deshalb, weil es bei Gebrauche **freien aktiven Sauerstoff** in **reichlichster** Menge, und zwar in **der 10fachen** Menge seines Volums, abspaltet. Deshalb desinfiziert es auch **sofort** die Mundhöhle, **beseitigt alsbald** den **übelsten** Mundgeruch, **bleicht die Zähne**, **wirkt** auf das **Zahnfleisch** belebend ein und **verhütet** Ansteckungen, die durch die Mundhöhle erfolgen. Es ist **absolut frei** von Säuren und Salzen und wird deshalb **jahrelang** ohne Nachteile vertragen!

Literatur und Proben stehen
den Fachleuten zur Verfügung.

Krewel & Co., G. m. b. H., chem. Fabrik, Köln a. Rhein.

Haupt - Detail - Depot für Berlin und Umgegend:

Arcona - Apotheke, Berlin N, Arconaplatz 5. Fernspr.: Amt III, Nr. 8711

Chemikalien und Reagentien

für chemische, analytische, bakteriologische, photographische und
.: .: .: sonstige wissenschaftliche Zwecke empfiehlt .: .: .:

in **bekannter Reinheit** zu **entsprechenden Preisen**

E. Merck chemische Fabrik Darmstadt.

ARNO HAAK, Glastechnische Werkstätte, JENA.

Thermometer- und Präzisions-Glasinstrumente
===== für Wissenschaft und Technik. =====

Normalthermometer **Kältethermometer** bis -210° C. — **Hochgradige**
Thermometer bis $+575^{\circ}$ C. — Satzthermometer nach Anschütz, Gräve usw.
— **Meteorologische** Instrumente. — Massanalytische Messgeräte aus
Thüringer und Jenaer Spezialglas. — **Barometer** aller Systeme. — **Baro-**
meter mit konstantem Nullpunkt (eigene Konstruktion). **=====**

===== Glasapparate für flüssige Luft. =====

Leipziger Glasinstrumentenfabrik Rob. Goetze

Telefon 8696 o Leipzig o Härtelstr. 4

== Glastechnisch-mechanische Werkstätten. ==

Eigene Filiale in Halle a. d. Saale, Bergstraße 6.

Physico-chemische Apparate

nach Beckmann u. Ostwald-Luther.

Anfertigung und Lager chemischer
Laboratoriumsgeräte.

Spektralröhren

mit allen Gasen und Edelgasen.

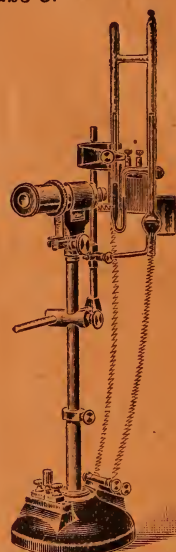
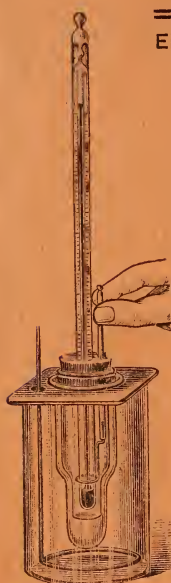
Apparate zur Reinigung der Edelgase
nach Gehlhoff

Elektrische Vakuumröhren

nach Geissler, Crookes, Puluj,
— Goldstein, Gehrcke usw. —

Normal-Thermometer. Aërometer.
Mefsgeräte.

Man verlange entsprechende Liste.



Stationen und Apparate für drahtlose Telegraphie und Telephonie.

Lichtbogengeneratoren
Funkenstrecken
Antennenanlagen
Leydener Flaschen
Flaschenanschlüsse
Kondensatorbatterien
Drehkondensatoren
Wellenmesser
Glimmerkondensatoren
Selbstinduktionen

Hörempfangsapparate
Variometer
Transformatoren
Lichtschreiber
Thermodetektoren
Demonstrationsapparate
Hochspannungsschalter
Hochspannungsisolatoren
Oscillographen
Sämtl. Hilfsapparate

Dr. ERICH F. HUTH G. M. B. H.

ERDMANNSHOF, Kottbuser Ufer 39-40, BERLIN SO 26.

Doppelwandige Glasgefäße Pentanthermometer bis — 200° C.

zur flüssigen Luft,

einfache und automatische Quecksilberluftpumpen, Röntgenröhren mit und ohne Vakuumregulierung, ff. Glasschliffe und -Hähne, Markoniröhren usw. empfiehlt

R. BURGER & Co., Berlin N.4, Chausseestr. 2E.

Ehrhardt & Metzger Nachfolger

(Inh. K. Friedrichs)

Darmstadt.

**Fabrik u. Lager aller chemischen, bakteriologischen u.
physikalischen Apparate, Instrumente u. Gerätschaften**

Vollständige Einrichtungen und Ergänzungen
chemischer, bakteriologischer und elektrochemischer
Laboratorien.

**Spezial-Apparate für Bodenkunde, Elektrochemie, Bakteriologie,
Weinuntersuchung. — Gasanalytische Apparate.**

En gros

Ausführliche Kataloge.

Export.

Dr. H. Geissler Nachf. Franz Müller · Bonn a. Rhein.

Wissenschaftliche Glasapparate und Präzisionsinstrumente.

Spezialität

Elektrische Röhren nach Geissler, Crookes, Puluß, Hittorff, Arons, Lecher etc. — Spectralröhren (Argon- und Helium-Röhren). — Röntgen-Röhren. — Braun'sche Kathodenstrahlröhren. — Tesla-Röhren. —
Luftpumpen nach Geissler und Töpfer-Hagen.

Rowland's Diffraktionsgitter und Photogramme.

Feine Thermometer.

Kataloge auf Verlangen.



F. SARTORIUS
GOETTINGEN

Die Sartorius - Werke
Analysen-, Präzisions
für alle chemischen
40 jähr. wissenschaftliche
sowie eine ganze Reihe
: : Spezial-Konstruktionen
findlichkeit und schnellste
her Stabilität d. Fabrikate.

Neueste Spezial-
„SCHNELLWAGE“,

Unsere Fabrikate sind zu
: : einschlägigen Geschäften

in Göttingen liefern:
wagen und Gewichte
u. technischen Zwecke.
u. praktische Erfahrungen,
patentamtlich geschützter
garantieren höchste Emp-
Schwingungsdauer bei ho-
Prospekt P 9 . . . gratis.

Konstruktion:
unerreicht in ihrer Art.

Original-Preisen in allen
erhältlich. : : : : : :

Verein. Werkstätten f. wissensch. Instrumente v. F. Sartorius, A. Becker u. L. Tesdorpf

Paul Bunge Hamburg, Ottostrasse No. 13
Mechanisches Institut
— gegründet 1866. —

Ältestes Konstruktionsbureau für kurzarmige Wagen
empfiehlt seine.



Originalkonstruktionen in physikalischen und analytischen
Wagen in vorzüglicher Ausführung und in allen Preislagen.
Nur erste Preise auf sämtlichen beschickten Ausstellungen.

Bruxelles 1897: Diplome d'honneur u. Extra-Ehrenpreis von Fr. 500.
Weltausstellung Paris 1900: Grand Prix.
Weltausstellung St. Louis 1904: Grand Price.

Preislisten in drei Sprachen kostenfrei.



Grosse und kleine
gebrauchte Inductoren
verschiedener Fabriken

für Schul- und Versuchszwecke gut geeignet
sind  sehr preiswert  abzugeben.

Elektr.-Gesellsch. „Sanitas“, Berlin, Friedrichstrasse 131d.



Bestes Instrument dieser Art.



Emgetragene Schutzmarke

Analysenwagen

sind 10 fach patentamtlich geschützt.

Die bedeutend verbesserten Konstruktionen entsprechen den Wünschen hervorragender Physiker und Chemiker.

Neu: Justierbare Mittel- und Endachsenhalter, kein Herabfallen der Gehänge und Verstauben der Stützpunkte mehr möglich,

✎ **einzigste Spezialität der** ✎

Göttinger Präzisionswagen-Fabrik G. m. b. H., Göttingen 42
(Hannover).

Kataloge in drei Sprachen kostenlos.

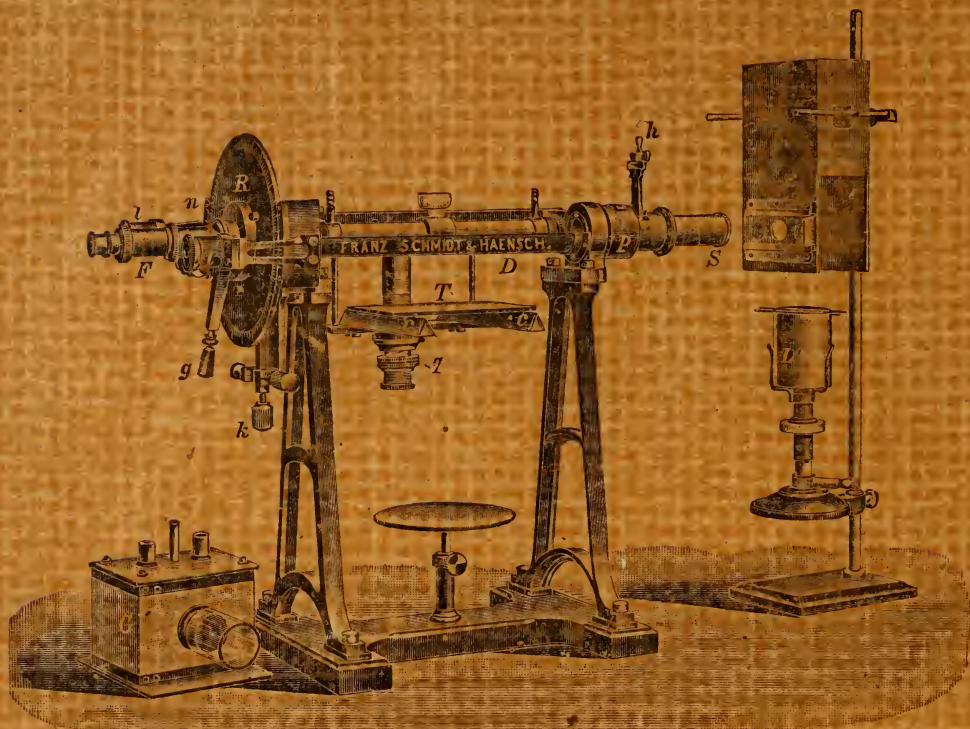
An uns gerichtete Briefsachen bitten wir mit unserer genauen Adresse und Postfach 42 zu versehen.

Günther & Tegetmeyer

Werkstatt für wissenschaftliche und technische
Präzisions-Instrumente
Braunschweig

St. Louis 1904 - Goldene Medaille

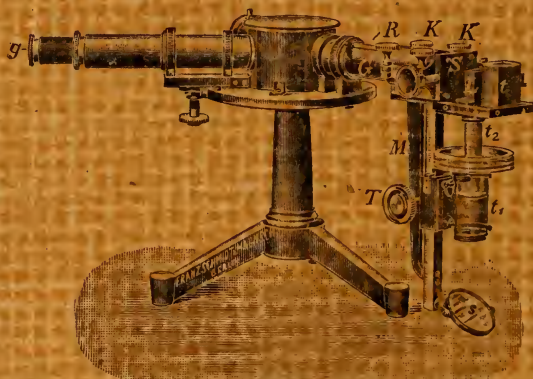
Transportable Apparate zur Beobachtung der atmosphärischen Elektrizität nach Exner. — Elektroskope mit innerer Isolation aus Bernstein, Natrium-trocknung und Einrichtung zum parallaxenfreien Ablesen (D. R. G. M.), Apparate zur Messung der Elektrizitäts-Zerstreuung in der Luft, Zambonische Säulen, Hochspannungs-Trocken-Säulen, D. R. G. M., Instrumentarien zur Bestimmung der Radioaktivität von Luft- und Bodenproben, Quadratenelektrometer, Aktinometer (Neukonstruktion), Wasserstrahl-Duplikatoren nach Elster und Geitel. Hochspannungs-Elektroskope (Braun'sches Prinzip) mit innerer Isolation und Natriumtrocknung nach Elster und Geitel. Transportable Elektronen-Aspirationsapparate nach Ebert nebst Zusatzkondensatoren zur Bestimmung der Ionengeschwindigkeiten und des elektrischen Leitvermögens der Luft nach der Methode Mache, Kondensatoren nach Harms zur Bestimmung der Kapazitäten von Elektrometern.



Polarisationsapparat nach Landolt auf Bockstativ

Polarisations-, Spektral-, Projektionsapparate === Spektralphotometer, Kolorimeter ===

und andere wissenschaft-
 liche Instrumente.



Spektroskop nach Kirchhoff-Bunsen mit Tauchkolorimeter

Preislisten und Spezial-
 Beschreibungen kostenlos.

Franz Schmidt & Haensch

BERLIN S. 42, Prinzessinnenstrasse 16.

Werkstätten für Präzisions-Mechanik und Optik.

Anzeigen-Verwaltung durch Gelsdorf & Co., G.m.b.H., Berlin NW 7

LIBRARY
OF THE
UNIVERSITY OF ILLINOIS

UNIVERSITY OF ILLINOIS-URBANA



3 0112 063436205